

SÉRIE A, N° 1721

N° D'ORDRE: 2587

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André MORETTE

1^{re} THÈSE. — Recherches sur le Vanadium
et ses composés.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1937, devant la Commission d'examen

3 JUN 1937

Président : M. G. URBAIN.

Examineurs : { M. M. GUICHARD.
 { M. G. RIBAUD.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

André MORETTE

1^{re} THÈSE. — Recherches sur le Vanadium
et ses composés.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1937, devant la Commission d'examen

— 3 JUIN 1937 —

Président : M. G. URBAIN.

Examineurs : { M. M. GUICHARD.
M. G. RIBAUD.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	PÉCHARD.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	FREUNDLER.	VESSIOT.
	Emile PICARD.	AUGER.	PORTIER.
	Rémy PERRIER.	BLAISE.	MOLLIARD.
	Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	LAPICQUE.
	GUILLET.	LESPIEAU.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . . T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY . . . T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN T	Chimie générale.	Henri VILLAT . . . T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Ch. JACOB T	Géologie.
Jean PERRIN . . . T	Chimie physique.	P. PASCAL T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM . . . T	Physique.	M. FRÉCHET T	Calcul différentiel et calcul intégral.
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON . . . T	Astronomie.
A. COTTON T	Recherches Physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS. T	Chimie organique.
J. DRACH T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY. T	Enseignement de Physique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ. T	Zoologie.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND. T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE T	Théories physiques.
E. RABAUD T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
M. GUICHARD. . .	Chimie minérale.	P. JOB	Chimie générale.
Paul MONTEL . . . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE	Physique du Globe.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT	Zoologie.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
Ö. DUBOSCQ. . . . T	Biologie maritime.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA. T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES T	Physiologie végétale.
C. MAUGUIN. . . . T	Minéralogie.	GARNIER T	Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY T	Pétrographie.	PÉRÈS.	Mécanique des fluides.
H. BÉNARD T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	LAUGIER. T	Physiologie générale.
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH. T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT	Physique.	G. RIBAUD. T	Hautes températures.
E. DARMOIS. . . .	Enseignement de Physique.	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE . . . T	Physique Générale et Radioactivité.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DEFOUR. T	Physique (P. C. B.).	CROZE	Recherches Physiques.
L. DUNOYER. . . .	Optique appliquée.	DUPONT T	Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	LANQUINE.	Géologie.
M. JAVILLIER. . .	Chimie biologique.	VALIRON	Mathématiques générales.
L. JOLEAUD. . . .	Paléontologie.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN	Théories physiques.
		VAVON.	Chimie organique.
		G. DARMOIS.	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MON MAITRE .

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. LEBEAU

Membre de l'Institut
Officier de la Légion d'Honneur

En témoignage de ma respectueuse gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES

SUR LE

VANADIUM ET SES COMPOSÉS

INTRODUCTION

Le vanadium, entrevu en 1801 par DEL RIO [1], a été réellement caractérisé comme nouveau corps simple en 1830 par SEFSTROM [2]. Il a été étudié, peu après, par BERZELIUS [3], puis en 1869 par Sir HENRY ROSCOE [4] qui isola le premier le métal et dont les belles recherches restent, depuis cette époque, les plus complètes et les plus sûres.

La chimie du vanadium est dominée par l'existence de ses nombreux degrés de valence. Il se trouve ainsi apparenté à des éléments cependant bien dissemblables. Habituellement rangé dans la famille de l'azote, on le considère comme un métal-métalloïde. L'un des traits les plus marquants de son histoire est la difficulté de sa préparation. La grande réactivité qu'il possède aux températures auxquelles il est susceptible d'être libéré de ses combinaisons explique, en effet, qu'il ne puisse être facilement obtenu à l'état de pureté, et que, par suite, les propriétés de l'élément lui-même soient encore incomplètement connues.

La plupart des procédés préconisés pour la préparation du vanadium ont pour base, soit la réduction des oxydes, soit celle des chlorures anhydres. Ils sont presque toujours d'une exécution longue et pénible et un petit nombre d'entre eux seulement ont fourni à leurs auteurs un produit pur, le plus souvent en faibles quantités.

Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de l'action de quelques réducteurs sur ces deux groupes de composés du vanadium, oxydes et chlorures.

Nous avons été ainsi amené à préciser les circonstances de la réduction des oxydes de vanadium par le carbone et de la carburation du vanadium à partir de ceux-ci, puis à déterminer la constitution des fontes de vanadium obtenues à haute température, soit au four à vide, soit au four à arc. D'autre part, en vue de déterminer dans quelles conditions le traitement des oxydes de vanadium pourrait conduire au métal pur, nous avons repris et complété des travaux antérieurs concernant l'action du calcium et du magnésium sur le pentoxyde ou éventuellement le trioxyde de vanadium.

Une seconde partie de notre thèse a été consacrée à la préparation du vanadium pur à partir des chlorures anhydres de vanadium. Nous nous sommes attaché à trouver le mode opératoire le plus favorable pour l'obtention de chacun d'eux. Il nous a été donné ainsi l'occasion de préciser certaines de leurs propriétés physiques et chimiques. Puis, à la suite d'essais systématiques, nous avons établi un procédé susceptible de fournir aisément le vanadium pur pulvérulent.

Enfin, au moyen du métal obtenu par cette dernière méthode, nous avons étudié quelques propriétés du vanadium.

L'exposé de nos travaux comportera donc trois chapitres :

I. — Réduction des oxydes de vanadium. —

- A. Action du carbone ; carbure de vanadium.
- B. Action du calcium et du magnésium.

II. — Réduction des chlorures anhydres de vanadium.

- A. Préparation et étude de quelques propriétés des chlorures de vanadium.
- B. Action du magnésium et du calcium.

III. — Contribution à l'étude des propriétés du vanadium.

* * *

Au terme de ces recherches, qui ont été effectuées à la Faculté de Pharmacie de Paris, sous la direction de M. le Professeur P. LEBEAU, Membre de l'Institut, je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître ma gratitude la plus respectueuse et la plus sincère pour ses précieux conseils et la grande bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner depuis le jour où il m'a admis dans son laboratoire. Je tiens aussi à assurer M. G. COURTOIS, Assistant de Pharmacie Chimique, à la Faculté, de ma profonde et bien affectueuse reconnaissance pour ses encouragements si souvent renouvelés.

Je présente à M. le Professeur G. URBAIN, Membre de l'Institut, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse et à M. le Professeur M. GUICHARD et M. le Professeur G. RIBAUD qui ont bien voulu se joindre à lui, mes très déférents remerciements.

Enfin, je n'oublie pas que c'est à l'aide matérielle de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique que je dois d'avoir pu me consacrer à ce travail.

CHAPITRE I

RÉDUCTION

DES OXYDES DE VANADIUM

La réduction des oxydes de vanadium a été étudiée par de nombreux chimistes en vue de la préparation du métal. C'est ainsi que l'action de l'hydrogène, celle du soufre, de l'ammoniac, du phosphore, de l'oxyde de carbone, du carbone, du silicium, du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, des métaux des terres rares, de l'aluminium, sur ces composés ont fait l'objet de multiples recherches.

Dans quelques cas seulement, les réducteurs utilisés ont fourni des produits métalliques d'une teneur en vanadium élevée. Parfois, et en particulier avec le carbone, ils ont conduit à de nouvelles combinaisons, grâce à l'affinité du vanadium pour le corps en présence duquel ce dernier était alors placé. Avant de reprendre les expériences susceptibles d'aboutir au vanadium pur, nous avons tenu à compléter les données déjà acquises concernant, d'une part, la réduction de l'anhydride vanadique par le carbone, d'autre part, la carburation du vanadium par l'examen méthodique des fontes formées à haute température ; nous en donnerons donc d'abord les résultats et nous décrirons ensuite nos essais relatifs à l'action du calcium et du magnésium sur les oxydes de vanadium.

A. — ACTION DU CARBONE SUR LES OXYDES DE VANADIUM

Il est connu depuis longtemps que l'anhydride vanadique et les oxydes inférieurs du vanadium sont réductibles par le carbone. Cette action réductrice a été fréquemment mise à profit par les chercheurs qui désiraient parvenir au métal, mais les circonstances mêmes de la réduction n'ont jamais été systématiquement étudiées. D'ailleurs, les diverses tentatives de préparation du vanadium par cette méthode semblent n'avoir jamais abouti au métal pur. C'est ainsi que MOISSAN [5] obtint constamment dans son four à arc un produit final toujours plus ou moins carburé, soit par réduction de l'anhydride vanadique ou du trioxyde de vanadium au moyen du carbone, soit par affinage de la fonte de vanadium par ces mêmes oxydes ; toutefois, RUFF et MARTIN [6] auraient obtenu un culot de vanadium de quelques grammes titrant 98,11 % par fusion d'un mélange de trioxyde de vanadium et de vanadium carburé, à 2000°, dans un creuset de zircone.

Nous nous sommes proposé de préciser les différentes phases de la réduction de l'anhydride vanadique par le charbon de sucre, en opérant dans le vide à des températures s'échelonnant de 600° à plus de 2000°. Puis, ce travail a été complété par l'étude analytique et métallographique des fontes de vanadium auxquelles cette action du carbone sur l'anhydride vanadique aboutit.

Matières premières.

Anhydride vanadique. — Cette substance a été préparée à partir de deux types d'anhydrides vanadiques industriels ayant respectivement pour composition :

	<u>I</u>	<u>II</u>
Anhydride vanadique V_2O_5 %	82,6	94,4
Silice SiO_2 %	6,9	
Oxyde de fer O^3Fe^2 %	1,4	3,6
Oxyde de plomb OPb %	0,24	
Perte de poids à 500° %	8,4	1,38

Aucun autre corps n'y a été caractérisé, en particulier, ni tungstène, ni titane.

Ces produits ont été transformés en métavanadate d'ammonium [7], puis ce sel purifié par dissolution dans l'eau et précipitation par le chlorure d'ammonium. Après trois cristallisations, les impuretés que renfermaient les produits initiaux n'étaient plus décelables dans le métavanadate ainsi obtenu. Celui-ci a été transformé en anhydride vanadique par décomposition à une température voisine de 300° au contact de l'air, puis réoxydation à fond par l'acide azotique.

La pureté de l'anhydride vanadique préparé dans ces conditions a été vérifiée par le dosage du vanadium :

a) soit par précipitation du vanadium à l'état de vanadate mercurieux, calcination de ce sel, et pesée de l'anhydride vanadique en résultant. On retrouve ainsi une quantité de ce corps sensiblement identique à celle de la prise d'essai :

Prise d'essai ..	0,1231 g.	Résidu après calcination..	0,1235 g.
— ..	0,2142 g.	— ..	0,2136 g.

b) soit par solubilisation par l'acide sulfurique dilué, réduction par le gaz sulfureux, élimination de l'excès de ce gaz par un courant d'anhydride carbonique. Le vanadium est ensuite déterminé par manganimétrie. Les résultats sont aussi satisfaisants que précédemment :

Prise d'essai	0,1061 g.	Dosé.....	0,1060 g.
—	0,0799 g.	—	0,0797 g.

Trioxyde de vanadium. — Il a été obtenu par réduction à 800° de l'anhydride vanadique pur dans un courant d'hydrogène.

Le dosage du vanadium a été effectué par manganimétrie :

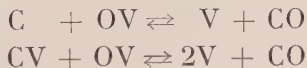
Prise d'essai	0,1848 g.	Dosé	0,1838 g.
—	0,2909 g.	—	0,2898 g.

Charbon de sucre. — Le charbon de sucre, utilisé au cours de nos essais, a été préparé par calcination ; il a subi finalement un chauffage à l'abri de l'air au moufle à 900°, ou dans certains cas, dans le vide à 1500°. L'analyse, par combustion, nous a donné les résultats suivants :

	Carbone %	Hydrogène %	Cendres %
Moufle 900°	98,4	0,77	0,26
Vide 1.500°	99,6		0,32

a) RÉDUCTION DES OXYDES DE VANADIUM PAR LE CARBONE.

Au cours d'une étude sommaire, FRIEDERICH et SIT-
TIG [8] ont signalé que le carbone est susceptible de trans-
former l'anhydride vanadique à 900° ou 1000° en tétra-
oxyde et trioxyde de vanadium, avec production de gaz
carbonique et d'oxyde de carbone. Il faut ajouter à cette
indication que SLADE et HIGSON [9] ont admis le double
équilibre :



mais il ne semble pas que ces auteurs aient réellement
prouvé l'existence de l'oxyde OV.

Dans nos expériences, les corps réagissants, charbon de sucre et anhydride vanadique ou trioxyde de vanadium, intimement mélangés, étaient comprimés au mortier d'Abbich. Les proportions d'anhydride vanadique et de carbone ont d'abord été choisies dans le rapport $V^2O^5/5,5C$, de façon que la réduction s'effectue en présence d'un excès de ce dernier corps. Dans ces conditions, on n'obtient finalement qu'une masse friable ; la quantité de carbone a donc été diminuée afin de parvenir à des culots fondus. D'autre part, nous avons traité un mélange de trioxyde de vanadium et de charbon de sucre. Les comprimés, après confection étaient soigneusement desséchés à 150° , et, à chaque essai, quelques grammes de ceux-ci, entiers ou fragmentés étaient utilisés.

Une série d'essais systématiques ont été effectués jusqu'à 1200° à l'aide d'un appareillage permettant de recueillir, pour les analyser, les gaz de la réaction et que nous décrirons ici. A l'intérieur d'un four électrique à résistance de platine ou de nichrome, se trouve un tube de silice T destiné à recevoir une nacelle réfractaire et son contenu, et dont une extrémité est fermée et l'autre munie d'un bouchon tubulé exactement rodé. Par la tubulure, le tube de silice est en communication, d'abord par l'intermédiaire d'un premier robinet, avec une cloche C reposant sur une petite cuve à mercure, puis par un second robinet à très large voie, avec une ampoule A renfermant de l'anhydride phosphorique, et enfin, avec une trompe à mercure. L'anhydride phosphorique est destiné à la dessiccation de l'appareil ; au moyen de la cloche, on peut faire pénétrer un gaz à l'intérieur de celui-ci, et la trompe permet d'y faire le vide ou de recueillir les gaz après la réaction s'il y a lieu (fig. 1).

Aux températures comprises entre 1.200° et 2.400° , mesurées au moyen du pyromètre optique Ribaud, nous avons employé le four à vide Chaudron-Garvin à résistance de graphite [10].

Enfin, nous avons joint à ces essais l'analyse de quelques produits incomplètement réduits obtenus au four à arc.

Après chaque expérience, les gaz ainsi que le contenu de la nacelle étaient analysés.

L'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone ont

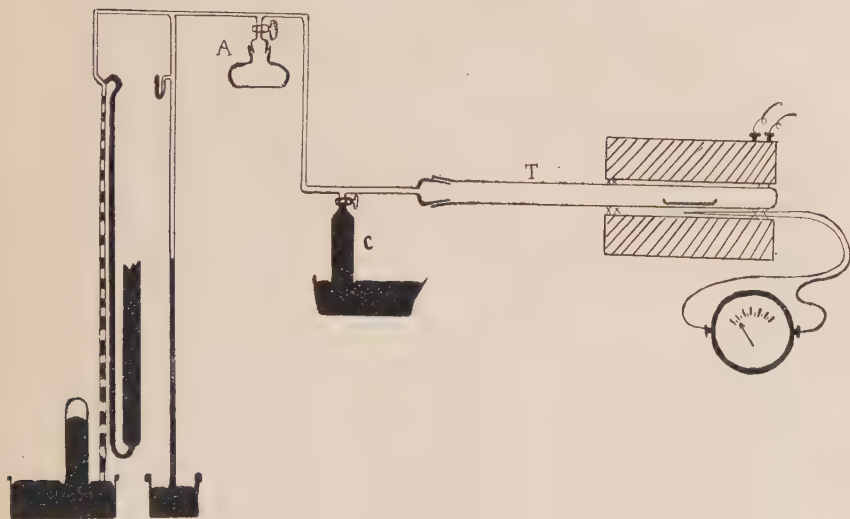


Fig. 1.

été dosés respectivement au moyen de la potasse et du réactif au sulfonaphtolate cuivreux de LEBEAU et BEDEL (1).

D'autre part, le produit solide était traité par l'acide azotique dilué ; celui-ci abandonnait alors parfois un résidu de carbone qui était pesé après lavage et dessiccation et le vanadium était dosé dans la liqueur comme il a été décrit

(1) Ce réactif [11] est constitué par le mélange :

Oxyde cuivreux.....	5 g.
β Naphtol	10 g.
Acide sulfurique à 66° B.....	100 g.

à propos de l'anhydride vanadique, après évaporation à siccité et reprise par l'acide sulfurique dilué (1).

Pour la détermination du carbone total, nous avons utilisé l'une ou l'autre des méthodes par combustion ou par action du chlore sur la substance. Dans le premier cas, le produit est placé dans une nacelle de cuivre électrolytique, reposant elle-même dans une nacelle de porcelaine : on évite ainsi la rupture du tube à combustion survenant fréquemment sans cette précaution par suite de la fusion de l'anhydride vanadique formé ; l'opération s'effectue sans difficulté à cause du pouvoir oxydant des composés qui en résultent et est conduite comme à l'habitude. Le second procédé consiste à chauffer un poids connu de substance à 500°, dans un courant de chlore pur, puis dans un courant d'hydrogène et à peser le résidu de carbone obtenu.

Essai I. — L'appareil est celui qui a été décrit et représenté ci-dessus (fig. 1). Un mélange de 0,445 g. d'anhydride vanadique avec 0,164 g. de charbon de sucre, soit dans le rapport $V^2O_5/5C$, a été placé dans une nacelle de silice ; le vide a été fait au moyen de la trompe à mercure ; puis le tube a été chauffé de la façon suivante.

La température ayant été élevée en 6 heures jusqu'à 200°, aucun dégagement ne se produisit. On a ensuite chauffé progressivement la substance jusqu'à 1200° en 3 heures ; le manomètre accusa une dénivellation très faible à 325°, puis, entre 600° et 750°, la pression augmenta rapidement pour se maintenir constante quelque temps et croître à nouveau assez vite entre 850° et 1100° :

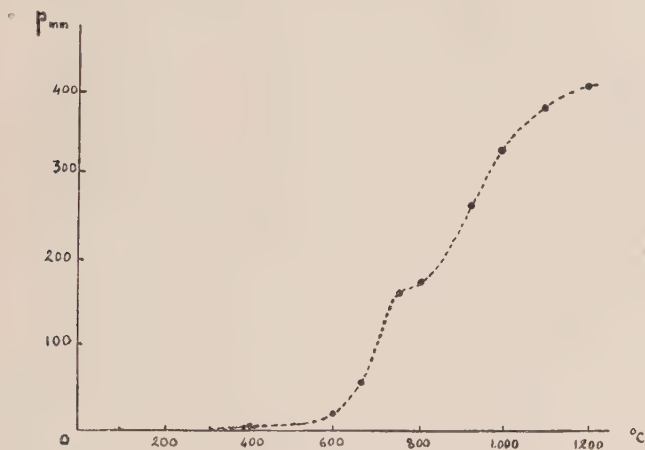
temp. .	400°	600°	675°	750°	800°	925°	1000°	1100°	1200°
p mm..	3	15	55	155	165	264	326	376	406

(1) Voir ci-dessus, p. 10.

Gaz recueillis	CO ² %	51,4	} 76,6 cm ³
	CO %	48,6	
Composition du produit : $\frac{V}{O} = \frac{2}{2,8}$.			

Le graphique ci-dessous représente les variations de la pression au cours de l'expérience :

Ces résultats montrent que la réduction de l'anhydride vanadique par le carbone débute à une température voisine



Graphique. 1.

de 400°, c'est-à-dire à une température inférieure à son point de fusion, et qu'elle comporte deux périodes nettement distinctes.

Essais II à V. — Au cours de ces essais, portant sur un gramme environ du même mélange de composition : $V_2O_5/5,5C$, et réalisés dans le même appareil que précédemment, la température a été élevée régulièrement de 100° tous les quarts d'heure jusqu'à 500° ; cette température était maintenue alors pendant trois quarts d'heure, puis elle était de nouveau élevée à 600° en un quart d'heure et ainsi de suite de 100° en 100° toutes les heures jusqu'à 1200°. Nous avons fait quatre expériences en les arrêtant

respectivement à 600°, 800°, 1000°, 1200°. Pour chacune d'elles, les gaz dégagés ont été recueillis à chaque palier de température et ils ont été analysés ; la composition du contenu de la nacelle a été déterminée en fin d'opération.

TABLEAU I.

N°	Température	Gaz			
		Total cm ³ /g	CO ₂ %	CO %	H ₂ %
II	500°	1,28	70,3	29,7	
	600°	3,46	83,4	16,6	
		<u>4,74</u>			
III	500°	1,45	77,9	22,1	
	600°	1,65	88,5	11,5	
	700°	39,3	95,5	4,5	
	800°	10,61	92,6	7,4	
		<u>53,01</u>			
IV	500°	1,13	78,5	21,5	
	600°	1,82	83,4	16,6	
	700°	43,2	95,8	4,2	
	800°	8,84	92,6	7,4	
	900°	13,8	80,8	14,2	5,0
	1000°	32,0	72,7	20,6	6,7
		<u>100,79</u>			
V	500°	1,30	76,8	23,2	
	600°	2,97	95,8	4,2	
	700°	45,0	95,5	4,5	
	800°	6,87	78,9	21,1	
	900°	13,5	75,5	20,8	3,7
	1000°	29,6	67,8	26,3	5,9
	1100°	4,27	14,1	48,7	37,2
	1200°	5,66		57,2	42,8
		<u>109,17</u>			

L'examen du tableau I dans lesquels les volumes de gaz libérés sont rapportés au gramme du mélange initial anhydride vanadique et charbon de sucre confirme que la réduction se fait en deux temps, séparés par un arrêt de la réaction à 700° environ. A ce moment, la quantité d'oxygène disparu sous forme de gaz carbonique et d'oxyde de carbone montre que l'on est alors en présence du tétr oxyde de

vanadium. Ainsi, au cours de l'essai V, à 700°, nous avons obtenu, par gramme de mélange initial :

CO ²	46,8 cm ³ , c'est-à-dire oxygène.....	0,0669 g.
CO	2,47 cm ³ , c'est-à-dire oxygène.....	0,0018 g.

La quantité d'oxygène que renferme la prise d'essai étant de 0,323 g. on constate, en effet, que le rapport de l'oxygène disparu à celui qui se trouvait initialement combiné au vanadium est 1,06/5. Après cette première réduction, on observe un ralentissement de la réaction et ce n'est qu'entre 900° et 1000° que le tétr oxyde se trouve réduit à son tour. Les résultats consignés dans le tableau II (1) établissent que la composition du produit obtenu à 1000° est voisine de celle du trioxyde O³V². La légère réduction supplémentaire que l'on observe toutefois doit être attribuée à la présence dans le charbon de sucre d'une faible quantité d'hydrogène occlus ; celui-ci apparaît à partir de 900° dans le dégagement gazeux après avoir donné lieu, comme il est bien connu, avec l'oxyde métallique, à la formation de vapeur d'eau, réduite à son tour par le carbone en excès.

Essais VI à XX. — Les essais suivants ont été exécutés au moyen du four à vide Chaudron-Garvin. Un poids de trois à quatre grammes de comprimés d'oxyde de vanadium et de charbon de sucre bien secs étaient chauffés dans un creuset de graphite.

Dans les essais VI à XVI, on a utilisé le mélange V²O⁵/5,5C.

Dans l'essai XVII, on a utilisé le mélange O³V²/4C.

Dans les essais XVIII à XX, on a utilisé le mélange V²O⁵/4,3C.

Pour les essais VI à XIV et XVII à XX, réalisés au dessous de 2000°, l'opération était conduite de façon que la température s'élève de 100 degrés par cinq minutes et soit maintenue constante finalement durant un quart d'heure ;

(1) Ce tableau rassemble tous les résultats numériques relatifs à la réduction complète.

dans les expériences effectuées au-dessus de 2000° la chauffe était un peu plus rapide.

TABLEAU II.

N°	Tempé- rature	Durée	Vanadium %	Carbone total %	Carbone non combiné %	Carbone combiné %	Oxygène %	Rapport V/O
II	600°	45 min.	41,4		26,9		31,7	$\frac{2}{4,91}$
III	800°	45 min.	46,1		26,9		27,0	$\frac{2}{3,74}$
IV	1000°	45 min.	51,1		26,6		22,3	$\frac{2}{2,79}$
V	1200°	45 min.	51,3		27,1		21,6	$\frac{2}{2,70}$
VI	1200°	15 min.	50,7	27,2	27,1		22,1	$\frac{2}{2,8}$
VII	—	1 h.	53,3		25,7		21,0	$\frac{2}{2,5}$
VIII	—	3 h.	56,9		21,7		21,4	$\frac{2}{2,4}$
IX	1415°	15 min.	63,3	17,9	18,0	0	18,8	$\frac{2}{1,9}$
X	1500°	15 min.	78,1	12,5	8,8	3,7	9,4	$\frac{2}{0,77}$
XI	—	90 min.	85,5	12,0	1,3	10,7	2,5	$\frac{2}{0,19}$
XII	1580°	15 min.	85,2	12,2	4,3	7,9	2,6	$\frac{2}{0,19}$
XIII	1760°	15 min.	84,6	12,5	1,1	14,4	0	
XIV	1915°	15 min.	85,2	15,1	0,9	14,2	0	
XV	2215°	10 min.	85,2	15,5	0	15,5	0	
XVI	2400°	5 min.	85,0	15,8	0	15,8	0	
XVII	1500°	15 min.	76,2	20,0	15,5	4,5	3,8	$\frac{2}{0,32}$
XVIII	1385°	15 min.	60,7	24,6	24,4	0	14,8	$\frac{2}{1,6}$
XIX	1580°	15 min.	83,0	11,4	3,4	8,0	5,6	$\frac{2}{0,43}$
XX	1990°	15 min.	93,5	7,3	0	7,3	0	

Tous ces essais, sauf le dernier, nous ont fourni un produit en masses granuleuses ayant conservé la forme des

comprimés initiaux ; seule, la couleur diffère : noire à 1200°, elle est grise aux températures plus élevées et on observe l'aspect métallique à 2000°.

L'essai XX a abouti à un culot fondu de vanadium carburé.

Chaque expérience a été suivie d'une analyse. Le tableau II résume l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

L'examen de ceux-ci conduit à constater que la réduction du trioxyde de vanadium, qui débute vers 1200°, ne devient complète que vers 1700° et que, dans les conditions de nos expériences, la carburation du métal commence à une température bien inférieure à celle à laquelle l'oxygène disparaît totalement de l'ensemble de la masse.

Essais au four à arc. — Ayant utilisé le four à arc pour préparer de grandes quantités de fonte de vanadium, comme nous le rapporterons dans le second paragraphe de ce chapitre, nous avons cherché à saisir, au cours de chauffés ménagées, des stades de réduction intermédiaires dont la description nous permettra ainsi de relier les résultats précédents à l'étude finale du vanadium carburé.

L'opération était pratiquée exactement comme dans le cas de la préparation des fontes de vanadium et de la façon indiquée par MOISSAN [5] : confection, à la presse hydraulique, de galettes d'anhydride vanadique et de charbon de sucre, puis réduction préalable au moufle de ces galettes qui sont finalement placées dans le creuset de graphite destiné à être porté à la haute température de l'arc.

XXI. — Un mélange de 182 g. d'anhydride vanadique et de 60 g. de charbon, soit dans le rapport $V_2O_5/5C$, a été chauffé dans le four Moissan, la puissance du courant passant régulièrement en deux minutes environ de sa valeur minimum à l'amorçage à une valeur correspondant à 900 ampères sous 35 volts, et étant alors maintenue durant 4 minutes.

A la suite de ce traitement, le creuset renfermait une masse constituée de plusieurs parties distinctes qui ont été séparées et analysées :

	Vanadium %	Carbone total %	Carbone non combiné %	Carbone combiné %	Oxygène %
a. Amorphe et pulvérulent marron rosé	66,4	10,6	10,6		23,0
b. Fondu, gris terne, nom- breuses cavités	78,9	8,9		8,9	12,2
c. Fondu, gris métallique, nombreuses cavités	83,8	9,7		9,7	6,5

On constate, à nouveau, une réduction graduelle de l'anhydride vanadique et on observe, dans les produits fondus, la coexistence du vanadium oxydé et du vanadium carburé.

XXII. — Nous décrivons ici une opération au cours de laquelle la chauffe a été interrompue accidentellement, mais qui a néanmoins abouti à un résultat intéressant. Un mélange de 182 g. d'anhydride vanadique et de 26 g. de charbon de sucre, soit dans le rapport $V_2O_5/2,2C$, a été chauffé dans le four Moissan avec un courant atteignant progressivement 1000 ampères sous 40 volts après 15 minutes et maintenu à ce régime pendant 3 min. 1/2.

Il nous a été donné de retrouver dans le creuset, après refroidissement, une masse fondue d'apparence métallique, d'un aspect terne et de couleur gris-bleuté, se révélant homogène par un examen micrométallographique, et dont l'analyse nous a fourni les données ci-dessous :

	Trouvé	Théorie pour O_3V_2
Vanadium %	70,0	68,0
Carbone (par combustion)	néant	
Carbone (par le chlore)	néant	
Oxygène (par différence) %	30,0	32,0

Cette substance, exempte de carbone, possède donc sensiblement la composition du trioxyde de vanadium.

Sa densité est :

$$D_{0^{\circ}} = 5,15$$

$$D_{20^{\circ}} = 5,06$$

Ces nombres sont un peu supérieurs aux valeurs $D_{16^{\circ}} = 4,72$ et $D_{18^{\circ}} = 4,87$, indiquées respectivement par SCHAFARIK et par PRANDTL et BLEYER pour cet oxyde pulvérulent [12].

Sa dureté est égale à celle de l'orthose et peut donc être considérée comme égale dans l'échelle de Mohs à :

$$\Delta = 6,$$

résultat numérique voisin de la valeur 5,5 donnée par FRIEDERICH et SITTIG [8] pour une baguette de trioxyde fondue par le passage d'un courant électrique.

Cette expérience de courte durée, et dans laquelle la quantité de charbon de sucre employée pour la réduction était relativement faible, montre qu'il est possible de s'arrêter au cours de la réduction de l'anhydride vanadique par le carbone, au four à arc, au degré d'oxydation intermédiaire O^3V^2 . Toutefois, la difficulté que l'on éprouve à régler l'allure du four rend la préparation systématique du trioxyde de vanadium par ce procédé fort délicate lorsque l'on opère sur de faibles quantités de matières premières.

En résumé, notre étude confirme (1) que la réduction de l'anhydride vanadique par le carbone ne peut conduire au métal pur, surtout si de faibles quantités de matières sont traitées, dans les conditions où cette opération serait aisément praticable et qui comportent la présence d'un excès de carbone : électrodes, spirale chauffante, creuset.

D'ailleurs, il faut remarquer que l'affinage du vanadium carburé par un oxyde fait intervenir un creuset réfractaire dont le contact avec le métal est susceptible de provoquer

(1) Voir ci-dessus, p. 9.

également son altération, à la haute température à laquelle on est conduit à opérer.

b) CARBURE DE VANADIUM.

L'action du carbone sur les oxydes de vanadium conduisant d'une façon constante à des fontes plus ou moins carburées, l'étude de la carburation du vanadium se trouve ainsi directement liée à celle de la réduction de ses oxydes par ce métalloïde.

Henri MOISSAN [5], le premier, prépara des fontes de vanadium dans son four à arc, et signala l'existence d'un carbure auquel il attribua la formule CV. L'analyse comportait le dosage du vanadium et du carbone total. Il n'a pas précisé s'il avait obtenu des produits dans lesquels le graphite se serait trouvé dissous en excès à côté du carbure et aurait pu être déterminé séparément ; seuls, des cristaux de cette variété de carbone ont été recueillis après traitement par l'acide acétique d'un échantillon de fonte souillée de fragments de calcaire tombés du four dans le creuset.

Dans un ouvrage paru en 1904 [13], NICOLARDOT rapporte que MOISSAN aurait obtenu des carbures ayant pour formules :



Mais nous n'avons pu retrouver dans les publications de ce savant aucune indication relative à l'existence de tels corps. Nous avons remarqué que ces formules correspondent à la composition de fontes de vanadium qu'il a préparées, mais qu'il n'a nullement considérées comme des combinaisons définies.

Cette affirmation a pourtant été plusieurs fois reproduite dans la suite [14], et des données du même ordre sont mentionnées par ESCARD [15] dans un livre sur les

métaux spéciaux datant de 1909 ; à la liste précédente des carbures de vanadium, un autre est d'ailleurs ajouté par ce dernier dont la formule serait CV^2 , mais aucun renvoi bibliographique, ni aucune description expérimentale n'accompagnent ces indications. Enfin, dans les traités de chimie récents, sont signalées ces nombreuses combinaisons du carbone et du vanadium dont l'existence n'a jamais été réellement démontrée.

Cependant, de nombreux travaux originaux ont été publiés concernant le système vanadium-carbone. Il s'agit principalement de recherches chimiques sur les fontes de vanadium, chimiques et physiques sur les aciers au vanadium et, au cours de ces dernières années, de mesures au moyen des rayons X sur la structure cristalline de ces corps.

NICOLARDOT ayant étudié lui-même les aciers au vanadium y a décelé la présence probable du composé C^3V^4 formant un carbure double avec la cémentite, et d'une autre combinaison « correspondant à peu près à la formule : CFe^3 , 38 C^2V^3 ». En 1906, P. PUTZ [16] aurait retrouvé un carbure C^3V^2 ou $C^{3n}V^{2n}$ dans ces mêmes aciers. Les ferro-vanadiums ont encore été étudiés par ARNOLD et READ [17] qui, par la méthode électrolytique ont été amenés à nouveau à assigner la formule C^3V^4 au carbure de vanadium uni à la cémentite dans ces produits métallurgiques. E. MAURER [18], VOGEL et MARTIN [19], GROESBECK [20], HOUGARDY [21] ont adopté la même façon de voir.

Après avoir déterminé avec GOECKE [22] le point de fusion d'un carbure C^3V^4 au sujet duquel il n'a donné aucune indication, Otto RUFF, en collaboration avec MARTIN [6] publia en 1912 une étude étendue sur le vanadium ; il utilisa pour la préparation de ce corps simple la réduction du trioxyde par le carbure obtenu au four électrique à partir d'un mélange de trioxyde de vanadium et de carbone ; les auteurs ne donnent pour sa composition que les teneurs en carbone total et en vanadium dont les

proportions correspondent à la formule CV ; ils ont en outre déterminé la courbe de fusion du système vanadium-carbone pour des proportions de carbone allant jusqu'à 19,1 % ; mais d'après l'avis de ces chimistes eux-mêmes, cette courbe ne présente aucun point singulier permettant de conclure à l'existence de combinaisons définies. Dans un travail sur les propriétés des carbures métalliques aux hautes températures paru en 1924, Otto RUFF désigna un mélange de vanadium et de carbure de vanadium par le symbole C^*V^* sans fournir aucune autre précision [22].

Au cours d'une étude générale de l'équilibre :



que nous avons déjà signalée [9], SLADE et HIGSON ont considéré que la constitution du carbure de vanadium répond à la formule CV sans que cette façon de voir soit appuyée par aucune justification analytique. En 1925, FRIEDERICH et SITTIG [23] auraient préparé du carbure de vanadium CV, mais ces auteurs montrent eux-mêmes dans leur mémoire que le résultat analytique ne correspond pas à cette composition ; et, pourtant la structure cristalline de ce même produit n'en a pas moins été étudiée ainsi que diverses propriétés physiques par BECKER et EBERT [24] et ses propriétés électriques par MEISSNER et FRANZ [25].

Nous arrivons maintenant dans cette énumération, au mémoire de OSAWA et OYA [26] qui ont fait une étude aux rayons X du système vanadium-carbone. Ils ont préparé au four électrique par fusion d'un mélange de charbon de sucre et d'un vanadium métallique à 98,5 % dont ils n'ont pas indiqué la provenance, des fontes d'une teneur en carbone variant de 3 % à 14,5 % ; la composition a été donnée pour tous les échantillons. D'après le résultat de l'analyse röntgenographique de ceux-ci ainsi que d'un corps isolé par électrolyse d'un acier au vanadium, les auteurs de ce travail ont admis l'existence dans

ces produits d'un carbure C^3V^4 et d'un carbure CV^5 . La structure cristallographique du premier de ces deux composés s'identifie avec celle déjà annoncée précédemment pour le carbure considéré comme répondant à la formule CV , mais le mémoire, que complètent quatre microphotographies, ne comporte aucune indication concernant l'existence de ce dernier carbure.

Un peu avant l'étude de OSAWA et OYA, GUNNAR HAGG [27] avait également déterminé aux rayons X la structure du carbure de vanadium, mais en lui donnant la formule CV . Or, au cours de travaux complémentaires [28], il a contesté en 1931 l'exactitude des résultats des auteurs japonais, supposant que ceux-ci se seraient, en réalité trouvés en présence des carbures CV^2 et CV mélangés en une phase homogène. STACKELBERG a adopté cette façon de voir [29] dans une étude théorique générale sur la structure des carbures métalliques. De même, HOYT [30] a cru devoir de nouveau attribuer la formule CV au carbure d'OSAWA et OYA.

Enfin récemment encore, le carbure de vanadium a fait l'objet de recherches physiques et chimiques à la suite desquelles la formule CV lui a été assignée par certains auteurs [31] sans qu'aucune donnée expérimentale ait été fournie, cependant que d'autres [32] ne se sont pas préoccupés de sa composition au cours de leur travail.

En résumé, si l'existence d'un carbure C^3V^4 dans les ferrovandiums semble devoir être admise, la formule du carbure de vanadium dans le système vanadium-carbone, n'a pas été établie jusqu'ici avec certitude. Nous avons donc repris à ce point de vue l'étude de la constitution des fontes de vanadium fortement carburées.

Préparation des fontes de vanadium.

Au four Chaudron-Garvin, il est impossible de préparer des fontes riches en carboné, car ainsi que cela a déjà été

signalé par RUFF et MARTIN [6], nous avons constaté que la température nécessaire pour obtenir des produits carburés bien fondus est d'autant plus élevée que la proportion de ce métalloïde est plus grande (1). Le four à vide nous a fourni, à des températures comprises entre 1800° et 2200°, des produits titrant jusqu'à 9,5 % de carbone ; seul, l'emploi du four à arc permet de préparer des fontes de vanadium fortement carburées.

Dans tous les cas, le mode opératoire suivi consiste à confectionner des comprimés d'anhydride vanadique et de charbon de sucre en proportions variables, qui sont ensuite chauffés dans un creuset de graphite (2). Les parois de ce dernier, ainsi d'ailleurs que les extrémités des électrodes dans le cas du four à arc, interviennent par un apport très important de carbone, au cours de l'opération. C'est ainsi qu'un mélange de tétr oxyde et de trioxyde de vanadium, provenant d'une réduction partielle de l'anhydride vanadique par l'hydrogène et titrant 64,4 % de vanadium, chauffé vers 1850° dans un creuset de graphite sans addition de charbon de sucre, a fourni un régule fondu exempt d'oxygène et contenant 9,5 % de carbone. De même, à la suite des opérations pratiquées au four à arc, on trouve toujours, suspendue à l'extrémité de chaque électrode, une masse de fonte de vanadium d'une teneur très élevée en carbone : c'est la constatation de ce fait, jointe aux résultats de l'analyse de ces produits, qui nous a guidé dans l'étude du carbure de vanadium.

Pour les fontes préparées au four à vide, la chauffe, d'une durée totale comprise entre 45 minutes et 2 heures, était arrêtée après que la fusion du contenu du creuset était observée dans la lunette pyrométrique.

(1) Voir ci-dessus, p. 18. Les mesures pyrométriques effectuées au cours de nos essais pratiqués au four à vide montrent que pour une teneur en carbone égale à 7,3 %, la fusion a été observée au-dessous de 1990°, alors qu'à 2400°, pour une teneur en carbone de 15,8 %, nous n'avons pu obtenir qu'une masse frittée.

(2) Voir ci-dessus, p. 19.

Les chauffes au four à arc étaient effectuées de la façon suivante. Le creuset de graphite, d'une capacité telle qu'il pouvait contenir 300 g. de matières premières environ, était placé, ainsi que l'a décrit MOISSAN, dans une cavité ménagée au sein d'un bloc de calcaire. Normalement les bords du creuset se trouvaient à 2 cm. de la génératrice inférieure des électrodes cylindriques. Avec une puissance maximum correspondant à 900 ampères sous 35 volts maintenue 5 à 8 minutes, et une durée totale de 15 minutes, la teneur en carbone ne dépasse guère 12 à 14 %. Pour atteindre une proportion de 25 à 30 % de carbone, avec le four qui était à notre disposition, des fontes peu carburées ont été traitées dans un creuset large et peu profond placé au voisinage immédiat de l'arc. Dans ce dernier cas, il nous a été nécessaire, pour se trouver finalement en présence d'un culot fondu homogène, de dépenser pendant 7 minutes une puissance de 40 KVA, correspondant à un courant de 1100 ampères sous une tension de 36 volts.

Les produits déposés aux extrémités des électrodes ont été également recueillis. Il nous était possible ainsi de faire subir à ces échantillons de fonte de vanadium, soit un refroidissement lent en laissant ces organes du four revenir à la température ordinaire à l'intérieur de celui-ci, soit un refroidissement rapide en les sortant à l'extérieur aussitôt après l'extinction de l'arc (1).

Toutes ces fontes sont de couleur gris fer; elles sont d'une grande dureté et plus ou moins fragiles. Elles sont attaquées par l'acide azotique mais restent insensibles l'action de l'acide chlorhydrique aqueux.

Analyse.

Au total, vingt échantillons ont été analysés. Après attaque par l'acide azotique, à la suite de laquelle certains

(1) L'oxydation que l'on peut craindre dans ce dernier cas n'est que tout à fait superficielle.

d'entre eux ont abandonné du graphite qui a été pesé et a été caractérisé par la réaction de Brodie et par combustion, le vanadium a été dosé par manganimétrie. Le carbone total a été déterminé par combustion. En déduisant le graphite de celui-ci, on peut calculer le carbone combiné. Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau III :

TABLEAU III.

Mode d'obtention		Vanadium %	Carbone total %	Graphite %	Carbone combiné %
1	Vide	93,5	7,3		
2	—	92,6	7,9		
3	—	91,3	8,5		
4	—	91,1	9,2		
5	—	90,4	9,3		
6	Four à arc (creuset)	90,3	9,4		
7	—	89,8	9,6		
8	—	89,0	11,0		
9	—	87,3	12,5		
10	—	87,2	12,8		
11	—	87,1	12,7		
12	—	87,0	13,2		
13	—	85,9	13,6		
14	—	84,7	15,2		
15	—	83,9	16,0	1,0	15,0
16	—	83,4	16,6	1,1	15,5
17	Four à arc électrode (refroidissement lent)	80,9	19,1	5,0	14,1
18	Four à arc (creuset)	79,9	20,9	6,2	14,7
19	Four à arc électrode (refroidissement lent)	76,0	24,0	11,0	13,0
20	Four à arc électrode (refroidissement rapide)	74,1	26,6	13,2	13,4

D'autre part, nous indiquerons les valeurs respectives pour cent, du carbone combiné et du vanadium, en ce qui concerne les fontes à graphite, c'est-à-dire renfermant moins de 85 % de vanadium :

	C ³ V ⁴	CV	14	15	16	17	18	19	20
Carbone combiné %...	15,0	19,05	15,2	15,1	15,7	14,85	15,5	14,6	15,3
Vanadium %.....	85,0	80,95	84,8	84,9	84,3	85,15	84,5	85,4	84,7

On est ainsi conduit à attribuer au carbure de vanadium, susceptible de prendre naissance à haute température en présence d'un excès de carbone, la formule C^3V^4 . Il est à remarquer d'autre part, qu'il s'agit vraisemblablement du composé le plus carburé dont l'existence soit possible, puisqu'il est contenu dans la fonte de vanadium à côté du graphite, insoluble dans cette substance. Il apparaît d'ailleurs que ce carbure ne provient pas de la dissociation d'une combinaison instable, plus riche en carbone, qui aurait pu se former, puisque la vitesse de refroidissement ne semble pas modifier la composition.

Étude de quelques propriétés des fontes de vanadium.

Certaines propriétés de ces fontes sont en relation directe avec leur composition. Leur teinte varie du gris acier au gris noir et sont d'une fragilité croissante lorsque la proportion de carbone qu'elles renferment augmente. Leur dureté, exprimée dans l'échelle de Mohs, passe par un maximum pour les compositions voisines de celle du carbure C^3V^4 :

Carbone %...	7,3	7,9	9,6	12,5	13,6	15,2	16,0	19,1	24,0	26,6
Dureté.....	7,8	8	8	9	9,5	9,5	9,5	9	9	8

A la remarque faite par FRIEDERICH et SITTIG que le carbure de vanadium rayé le corindon [23] nous ajouterons que nos échantillons les plus durs ne se laissent que difficilement rayer par le diamant.

L'acide azotique réagit sur elles à froid ou à chaud suivant qu'elles sont peu carburées ou très carburées. Elles sont attaquées par le gaz chlorhydrique pur et sec à 500°, 700°, ou 800°, selon que la teneur en carbone est respectivement de l'ordre de 9 %, 13 %, 21 % ; il se forme alors dans la nacelle ou sur les parois du tube dans lequel celle-ci est chauffée un mélange de dichlorure et de trichlorure de vanadium. Ces derniers résultats permettent de faire

concorde les indications de MOISSAN [5] et celles de OLDHAM et FISHEL [31] en montrant que la réactivité du vanadium carburé vis-à-vis du gaz chlorhydrique dépend en réalité du titre en carbone et de la température envisagée.

Étude métallographique.

Nous avons complété ces recherches sur le vanadium carburé par une étude métallographique.

Le polissage a été pratiqué selon les procédés habituels. Comme il s'agit de corps très durs, l'opération est relativement facile, mais longue, et nous avons dû employer le corindon comme abrasif, pour certains échantillons. Les préparations microscopiques ainsi obtenues ont été examinées et photographiées telles qu'elles se présentaient alors ou bien après une légère attaque superficielle par l'acide azotique suivie ou non d'un second polissage.

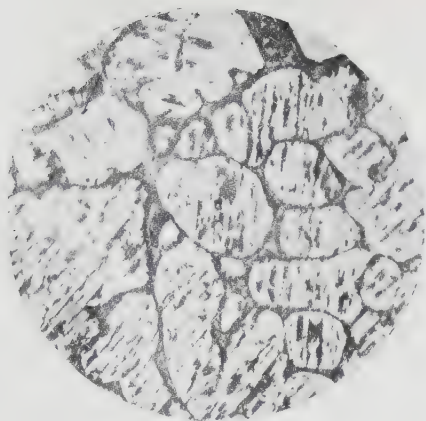
Les nombreux clichés qui ont été réalisés, et dont quelques-uns sont joints à cette description, nous ont permis de vérifier les résultats analytiques précédemment rapportés.

Pour une teneur en carbone correspondant à la formule du carbure C^3V^4 , les fontes de vanadium apparaissent, sous le microscope, aussi bien après attaque que sans attaque, constituées par des cristallites homogènes, étroitement juxtaposés, au sein desquels se trouvent parfois de petites cavités : Cl. 3 et 4.

Les fontes moins carburées renferment deux constituants : des cristallites plus ou moins volumineux possédant les mêmes caractères que la substance dont sont formés les produits d'une teneur en carbone égale à 15 %, répartis dans un ciment interstitiel granuleux qui présente l'aspect d'un eutectique, soit de carbure C^3V^4 et d'une carbure moins riche en carbure, soit de carbure C^3V^4 et de vanadium pur : Cl. 1 et 2.

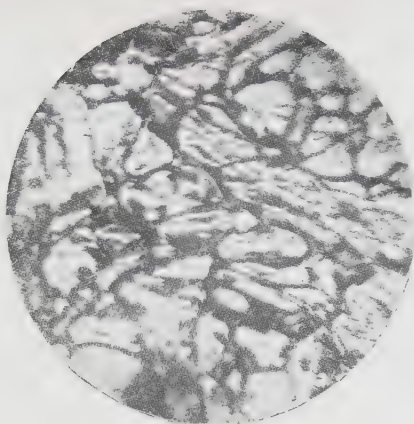
Les fontes plus carburées sont constituées par la même

1



C : 8,5 / $\times 200$
V : 91,5 / Attaque par NO_3H puis polissage

2



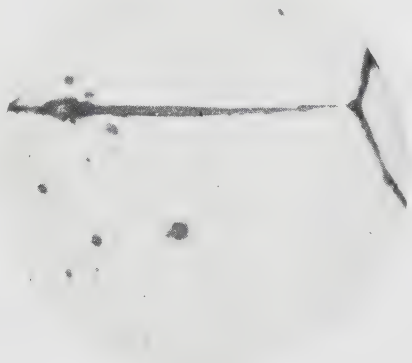
C : 11,0 / $\times 200$
V : 89,0 / Attaque par NO_3H puis polissage

3



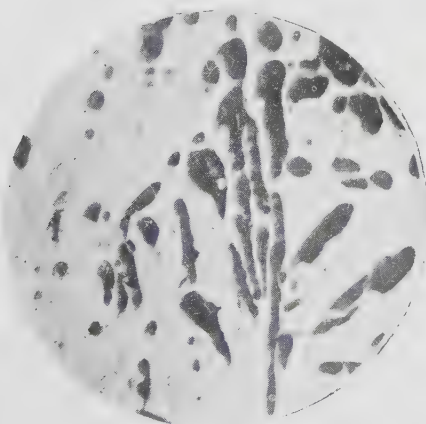
C : 15,2 / $\times 325$
V : 84,7 / Polissage simple

4



C : 15,2 / $\times 260$
V : 84,7 / Polissage simple

5



C : 16,6 / $\times 200$
V : 83,4 / Polissage simple

6



C : 20,9 / $\times 85$
V : 79,9 / Polissage simple

masse de carbure C^3V^4 rencontrée dans les produits précédents, dans laquelle se sont séparées des arborescences cristallines de graphite caractéristiques : Cl. 5 et 6.

B. — ACTION DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM SUR LES OXYDES DU VANADIUM

L'étude de l'action des métaux réducteurs sur les oxydes de vanadium est intimement liée aux recherches consacrées à la préparation du vanadium métallique et dont la plupart n'ont abouti qu'à des produits d'un titre inférieur à 90 ou 95 %. L'énumération de tous ces travaux serait fort longue et se trouve d'ailleurs dans les traités classiques ainsi que dans certains mémoires, tel que celui de MARDEN et RICH [33]. Nous résumerons ici les résultats obtenus par les auteurs qui indiquent être parvenus au vanadium très pur par réduction des oxydes au moyen des métaux.

WEISS et AICHEL [34] ont réussi à préparer 10 grammes d'un régule de grande pureté en traitant l'anhydride vanadique par un mélange de métaux des terres rares appelé « Mischmetall ». Ce procédé repris quelques années plus tard par MUTHMANN, WEISS et RIEDELBAUCH [35] a fourni également à ces chercheurs une petite quantité d'un métal fondu auquel ils attribuèrent une teneur en vanadium de 99,7 %.

La réduction du trioxyde de vanadium par l'aluminium a fourni à RUFF et MARTIN [6] des produits contenant de 95 à 99 % de vanadium.

En 1927, MARDEN et RICH [36] ont préparé un métal se présentant en grains plus ou moins volumineux, par chauffage à 900° ou 950°, dans un tube de fer, d'un mélange d'anhydride vanadique, de calcium, de chlorure de calcium avec une petite addition de potassium ou de sodium. Le dosage du vanadium dans leur produit a donné à ces auteurs

une valeur oscillant entre 99,3 et 100,3 %. Aucun renseignement n'est donné en ce qui concerne le rendement, mais d'après SAKLATWALA [37], vice-président de « The Vanadium Corporation of America », ce serait là, la première fois que le vanadium a été obtenu réellement pur.

Enfin, VOGEL et MARTIN [38] prétendent avoir eu entre les mains un vanadium à 99,5 % préparé par aluminothermie, mais ils n'ont donné aucun détail sur leur procédé (1).

Toutes les autres tentatives de préparation du vanadium pur à partir de ses oxydes ont conduit à des résultats inférieurs à ceux qui viennent d'être rapportés ci-dessus. Il nous a paru qu'au cours d'une étude de la chimie des oxydes de vanadium, la reprise de la méthode si simple de MARDEN et RICH s'imposait. Laissant de côté les métaux alcalins d'une manipulation délicate et l'aluminium qui, généralement, n'a fourni aux chercheurs qu'un produit impur, nous avons consacré la seconde partie de ce chapitre à la réduction des oxydes de vanadium par le calcium et le magnésium.

Nous décrirons ci-dessous les expériences que nous avons effectuées et les résultats qu'elles nous ont donnés. Le vanadium a été dosé dans les produits obtenus soit par dissolution sous l'action de l'acide azotique et titrage manganométrique (2), soit par oxydation à fond et pesée de l'anhydride vanadique formé.

(1) Il existe de nombreux mémoires concernant la détermination de propriétés du vanadium dans lesquels il n'est nullement indiqué d'où provient le métal utilisé et, pourtant, récemment encore, plusieurs chimistes s'accordaient à considérer la préparation du vanadium comme très difficile [52].

(2) La liqueur était évaporée à sec, puis le résidu était repris par l'acide sulfurique dilué et le dosage était terminé comme il est indiqué ci-dessus, p. 10.

Matières premières.

L'anhydride vanadique et le trioxyde de vanadium qui ont été employés ont été décrits précédemment (1).

Les chlorures de sodium et de potassium ont été fondus dans un creuset de platine avant d'être utilisés.

Les chlorures de calcium et de magnésium ont été séchés à 500°-600° dans un courant de gaz chlorhydrique.

En ce qui concerne le calcium et le magnésium, il s'agit des métaux industriels, réduits en limaille au moment de l'emploi. Le calcium, légèrement oxydé et carbonaté, renfermait des traces de chlore et titrait 97 % de métal. Le magnésium contenait des traces d'aluminium et de calcium et titrait 99,5 % de métal.

a) RÉDUCTION PAR LE CALCIUM.

La réduction des oxydes de vanadium par le calcium, qui a permis à MARDEN et RICH de préparer un vanadium pur, avait cependant été essayée antérieurement par plusieurs chimistes [39], toutefois le titre annoncé par ces derniers n'avait jamais dépassé 95 %.

Le procédé de MARDEN et RICH avait d'abord été étudié par le premier de ces auteurs et un autre de ses collaborateurs pour l'obtention du thorium [40] et c'est dans leur mémoire que se trouve décrit minutieusement le mode opératoire que ceux-ci avaient alors établi ; nous résumerons l'essentiel de cette méthode.

Les substances mises en œuvre sont de l'anhydride vanadique, du chlorure de calcium « préalablement chauffé pendant un temps très long à 450° pour enlever toute trace d'humidité », enfin, du calcium électrolytique. On commence par mêler intimement autant que possible à l'abri de l'air :

(1) Voir ci-dessus, p. 10.

Anhydride vanadique	175 g.
Calcium finement divisé	300 g.
Chlorure de calcium	300 g.

Le mélange étant introduit dans un tube de fer cylindrique on dépose à la surface un ou deux fragments de sodium ; on ferme hermétiquement le tube par un bouchon vissé, puis on chauffe celui-ci à 900°-950° dans un four électrique à résistance durant une heure. Après refroidissement, le tube est ouvert et son contenu est jeté dans une grande quantité d'eau que l'on agite vigoureusement pour éviter une élévation de température en un point ; le résidu insoluble est lavé par décantation au moyen de l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, à l'alcool et l'éther. On obtient ainsi, disent les auteurs, « des grains dont la grosseur varie de celle d'une tête d'épingle à des fragments de 6 à 9 mm. de diamètre, blanc d'acier, malléables, constitués par du vanadium pur ».

Nous avons répété l'expérience des chimistes américains en nous attachant à la reproduire très exactement, tant en ce qui concerne l'utilisation d'un creuset d'acier hermétiquement fermé par un couvercle vissé, que les proportions de matières à mettre en œuvre et la température nécessaire ; nous avons pris le plus grand soin d'éviter l'action de l'humidité. Dans ces conditions, on obtient, après un lavage abondant et après dessiccation à froid dans le vide, une substance métallique gris argent, se présentant en petits globules arrondis de grosseur variable, les plus volumineux ayant un diamètre de 1 mm. environ, exempts de calcium.

Le dosage du vanadium nous a donné les nombres suivants :

Prise d'essai..	0,1403 g.	Vanadium dosé..	0,1395 g.	Titre %.	99,4
— ..	0,0692 g.	— ..	0,0691 g.	— .	99,9

Une seconde expérience semblable nous a conduit à un résultat identique.

*Etude du rôle de la température et du chlorure de calcium
dans le procédé de MARDEN et RICH.*

Une petite quantité du mélange d'anhydride vanadique, de chlorure de calcium et de calcium, surmontée d'un fragment de sodium a été placée dans une nacelle de fer, puis chauffée dans un tube de silicé où le vide avait été préalablement établi. Il nous a été donné ainsi d'observer une réaction violente à 400°, accompagnée de la projection d'étincelles et d'un grand dégagement de chaleur. En arrêtant l'expérience à 500°, on obtient les mêmes globules métalliques que précédemment.

La réduction est donc brutale et se fait en un temps très court à une température bien inférieure à celle à laquelle les auteurs américains portaient les substances réagissantes. On est ainsi amené à effectuer la préparation du vanadium en ne dépassant pas 600° à 650°, la durée totale de l'opération étant de 45 minutes. Le produit final reste encore dans ces conditions constitué par des globules métalliques titrant 99,9 % de vanadium.

D'autre part, MARDEN et RICH ont signalé dans leur mémoire que le rôle du chlorure de calcium est de favoriser l'élimination de la chaux produite par formation d'un oxychlorure. Pour vérifier cette interprétation, nous avons chauffé, en prenant toujours les plus grandes précautions contre l'influence de l'humidité, le mélange :

Anhydride vanadique.....	175 p.
Limaille de calcium	300 p.

additionné d'un fragment de sodium, dans notre creuset d'acier. Dans un premier essai d'une durée d'une heure, la température atteinte a été 950° et dans un second essai d'une durée de 45 minutes, l'expérience a été arrêtée à 650°. La masse résultant de la réaction ayant été traitée par l'acide chlorhydrique dilué, puis l'eau, nous avons encore obtenu le vanadium en petits globules ne conte-

nant pas de calcium et dont la teneur en vanadium reste voisine de 100 :

Prise d'essai..	0,2238 g.	Vanadium dosé..	0,2225 g.	Titre %.	99,5
— ..	0,3147 g.	— ..	0,3135 g.	— ..	99,7

Ainsi, il apparaît que la réaction est suffisamment exothermique pour que la fusion du vanadium se produise au moment de la réduction ; le métal se rassemble sans qu'intervienne le chlorure de calcium pour permettre ou faciliter cette séparation.

En résumé, la réduction de l'anhydride vanadique par le calcium, en présence d'une très petite quantité de sodium, se fait brusquement à 400° et fournit directement, même en l'absence d'un fondant, le vanadium en globules très purs.

Le procédé de MARDEN et RICH, simplifié par la suppression de l'emploi du chlorure de calcium et par la réalisation de l'opération à une température franchement supérieure à celle de la réaction, mais qu'il est inutile d'élever au-dessus de 600° ou 650°, constitue donc une méthode de choix pour la préparation du vanadium pur en globules fondus.

b) RÉDUCTION PAR LE MAGNÉSIUM.

Le magnésium étant d'une manipulation plus aisée que le calcium, nous avons tenu à recommencer le seul essai de réduction d'un oxyde de vanadium par ce métal antérieurement tenté et qui, d'ailleurs infructueux, est dû à ROSCOE [4].

Plusieurs expériences ont été effectuées systématiquement. Nous avons successivement soumis à l'action de la chaleur à l'abri de l'air et de l'humidité, les mélanges suivants :

- 1° anhydride vanadique et magnésium, à 900° ;
- 2° anhydride vanadique, magnésium et chlorure de magnésium anhydre, à 900° ;
- 3° trioxyde de vanadium et magnésium, au rouge cerise ;
- 4° trioxyde de vanadium, magnésium, chlorure de potassium et de sodium secs, au rouge cerise ;

dans lesquels le métal réducteur, employé en limaille fine, se trouvait en excès.

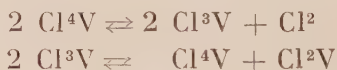
Dans tous les cas, nous n'avons obtenu qu'une poudre noire, abandonnant du vanadium à l'acide chlorhydrique dilué et qui, après lavage et dessiccation, contenait du magnésium, de l'oxygène et titrait au plus 75 % de vanadium.

CHAPITRE II

RÉDUCTION

DES CHLORURES DE VANADIUM

Les trois chlorures de vanadium : Cl^4V , Cl^3V , Cl^2V , constituent pour cet élément trois degrés de chloruration parfaitement définis. Mais tous les auteurs sont d'accord pour admettre la facilité avec laquelle on peut passer de l'un à l'autre. L'action de la chaleur seule, permet les deux transformations [41] :



L'action de l'hydrogène conduit, suivant la température, du tétrachlorure au trichlorure, puis au dichlorure [4]. C'est à ces réactions de décomposition et de réduction que nous nous sommes adressé pour préparer le trichlorure et le dichlorure de vanadium à partir du tétrachlorure dont l'obtention est si aisée au moyen du vanadium carburé préparé au four électrique.

Nous indiquerons les modes opératoires qui nous ont fourni chacun des trois chlorures de vanadium. Nous passerons ainsi successivement du tétrachlorure au trichlorure, puis au dichlorure et nous comprendrons dans cette partie de notre thèse quelques recherches concernant certaines propriétés de ces composés.

Nous nous acheminerons ainsi au terme ultime de la réduction des chlorures de vanadium : le métal lui-même.

L'étude de sa préparation au moyen de ceux-ci fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

A. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES CHLORURES DE VANADIUM

a) TÉTRACHLORURE DE VANADIUM.

Préparation du tétrachlorure de vanadium.

Il existe de nombreuses méthodes de préparation du tétrachlorure de vanadium, qui consistent principalement soit à faire réagir au rouge sombre un mélange de chlore et de chlorure de soufre S^2Cl^2 sur l'anhydride vanadique [42], soit à traiter cette dernière substance par le tétrachlorure de carbone [43], soit encore à faire passer un courant de chlore sur des composés binaires tels que le ferrovanadium [44], le siliciure de vanadium [45], ou sur le carbure de vanadium [5] à une température convenable.

Mais ce dernier procédé est incomparablement plus avantageux que les autres ; il permet avec le minimum de manipulations d'obtenir d'emblée du tétrachlorure de vanadium pur si l'on opère avec quelques précautions.

La matière première, le vanadium carburé, exempt de substances étrangères, provient du traitement au four à arc d'un mélange d'anhydride vanadique et de charbon de sucre. La fonte est préalablement lavée à l'acide azotique dilué, puis à l'eau, séchée, et enfin, concassée. Les fragments sont directement placés dans un tube en verre dur présentant une cavité destinée à les recevoir et légèrement courbé à l'une de ses extrémités ; cette dernière est en communication avec le récipient collecteur ; un courant de chlore pur et sec, dont la vitesse est convenable-

ment réglée traverse l'ensemble de l'appareil. Celui-ci étant soigneusement purgé par ce gaz, la fonte de vanadium est alors chauffée vers 500°. Dans ces conditions, la production du tétrachlorure de vanadium se fait régulièrement.

Dans certaines de nos expériences, nous soumettions une substance à l'action de ce corps dans le tube même où il était préparé. Nous pouvions également le recueillir dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Le chlorure était débarrassé ultérieurement du chlore qu'il pouvait contenir en solution par le passage d'un courant de gaz carbonique à la température ordinaire.

Pour l'analyse, quelques centimètres cubes du produit ainsi obtenu étaient introduits dans de petites ampoules scellées. Celles-ci étaient brisées dans un flacon contenant de l'eau et fermé hermétiquement. Après dissolution, le chlore était dosé dans la liqueur par pesée à l'état de chlorure d'argent et le vanadium, par manganimétrie (1) :

	Trouvé		Théorie
	I	II	
Chlore %	73,9	73,4	73,6
Vanadium %	26,2	26,7	26,4

Le tétrachlorure de vanadium est, ainsi qu'on le décrit habituellement, un liquide marron, très mobile, fumant à l'air. Il fournit avec l'eau une liqueur bleue parfaitement limpide.

Détermination du point de fusion du tétrachlorure de vanadium ; analyse thermique du système chlore-tétrachlorure de vanadium.

L'existence d'un pentachlorure de vanadium n'a pu être démontrée jusqu'ici. Désirant apporter une contribu-

(1) La liqueur était évaporée à sec, puis le résidu oxydé par quelques gouttes d'acide azotique et repris par l'acide sulfurique dilué et le dosage était terminé comme il est indiqué ci-dessus, p. 10.

tion aux recherches antérieures faites sur ce sujet, nous avons effectué l'analyse thermique du système chlore-tétrachlorure de vanadium. Il était tout d'abord nécessaire de connaître avec exactitude le point de fusion de ce dernier composé.

ROSCOE [4] a indiqué que le tétrachlorure de vanadium « ne se solidifie pas à une température supérieure à -18° C. sous une pression de 760 mm. ». BILTZ et KEUNECKE [46], au cours d'un travail sur les chlorosulfures, ont incidemment signalé que ce corps se solidifie à -109° , et récemment, KLEMM et HOSCHEK [47] ont affirmé que le tétrachlorure de vanadium « est encore liquide à -78° , mais est déjà très pâteux à cette température ».

Or, avant même d'entreprendre cette partie de nos recherches, nous avons eu souvent l'occasion de constater que dans le mélange réfrigérant acétone-neige carbonique, le tétrachlorure de vanadium se solidifie très facilement. Nous avons donc mesuré avec le plus grand soin sa température de fusion, puis, nous avons alors établi le diagramme d'équilibre liquide-solide des mélanges de chlore et de tétrachlorure.

Le chlore employé était du chlore électrolytique pur.

Le tétrachlorure de vanadium, ainsi qu'il a été déjà indiqué, était préparé au moyen du vanadium carburé, au moment d'effectuer chaque mesure; le chlore qu'il pouvait contenir en solution était soigneusement éliminé par le passage d'un courant de gaz carbonique. Pour la détermination du point de fusion, il a été rectifié par distillation sous pression réduite.

Les mélanges étaient réalisés par condensation et pesée dans un tube en pyrex, successivement, du chlorure puis du chlore. Ils étaient agités mécaniquement à l'abri de l'air, cependant que le refroidissement était provoqué

soit par l'air liquide, soit par le réfrigérant acétone-neige carbonique.

Les températures étaient évaluées soit à l'aide d'un couple multiple cuivre-constantan, soit à l'aide d'un thermomètre à isopentane. Avec ce dernier, il n'y a pas eu lieu d'effectuer de correction de colonne émergente, les mesures ayant été faites dans des conditions identiques à celles de l'étalonnage. Les points de fusion du brome ($-7^{\circ},3$), du mercure ($-38^{\circ},9$), de l'anhydride sulfureux ($-72^{\circ},5$), du chlore (-102°) et du méthylcyclobenzène ($-126^{\circ},9$) ont été utilisés comme repères.

Le point de solidification commençante et le point de solidification finissante ont été déterminés, pour chaque concentration, par le tracé de la courbe de refroidissement à l'aide du couple. Les résultats étaient ensuite contrôlés avec le thermomètre à isopentane par observation directe de l'apparition et de la disparition du liquide.

Point de fusion du tétrachlorure de vanadium (1).

La moyenne de trois mesures nous a conduit à attribuer à cette constante physique, la valeur :

$$-28^{\circ} \text{ C. } \pm 2^{\circ}.$$

(1) Croyant qu'aucune indication n'avait été donnée jusqu'à maintenant quant au point de fusion de l'oxytrichlorure de vanadium, nous avons joint sa détermination à celle du point de fusion du tétrachlorure. Ce corps a été préparé par l'action du chlore à 500° sur des comprimés de trioxyde de vanadium pur, puis distillation du liquide en résultant sur le sodium. D'après l'analyse, effectuée comme dans le cas du tétrachlorure, sa composition correspondait exactement à la formule OCl^3V :

	Trouvé	Théorie
Chlore	61,2	61,4
Vanadium	29,8	29,4
Oxygène	9,0	9,2

En opérant de la même façon que nous l'avons rapporté précédem-

Système chlore-tétrachlorure de vanadium.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau IV et le graphique 2 ci-joints.

TABLEAU IV.

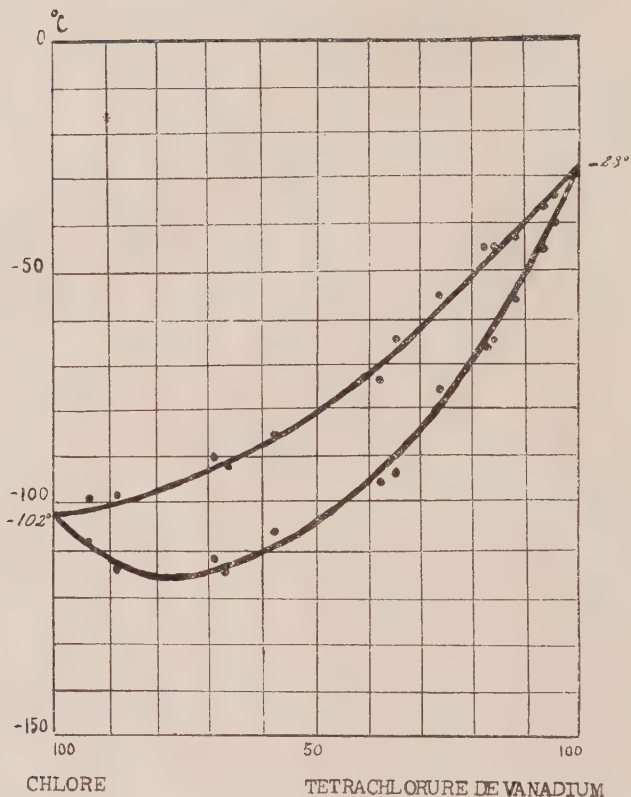
Composition pondérale		Solidification commençante °C	Solidification finissante °C
Cl ^{IV} %	Chlore %		
	100		— 102
6,7	93,3	— 99	— 108
11,2	88,8	— 98	— 113
30,5	69,5	— 90	— 111
31,5	68,5	— 92	— 115
42,7	57,3	— 86	— 106
61,1	38,9	— 73	— 96
65	35	— 64	— 94
73	27	— 55	— 75
82	18	— 45	— 66
83,7	16,3	— 45	— 65
88,5	11,5	— 42	— 57
93	7	— 37	— 45
94,4	5,6	— 34	— 40
100			— 28

Ces courbes sont caractéristiques de la formation de cristaux mixtes. Pour des concentrations voisines de celles correspondant à la combinaison définie Cl^{IV}V (Tétrachlorure : 84,5 % ; chlore : 15,5 %), aucune particularité n'a été observée. L'existence d'un pentachlorure de vanadium n'est donc pas décelable dans ces conditions.

ment, nous avons trouvé pour le point de fusion de l'oxytrichlorure de vanadium, la valeur :

$$- 77^{\circ} \text{ C. } \pm 2^{\circ}$$

Ce n'est qu'au cours de la rédaction de cette thèse que nous avons eu connaissance, d'après le *Chemisches Zentralblatt* (1935), du mémoire de BROWN et GRIFFITS [48]. Ces auteurs avaient obtenu exactement le même résultat que celui auquel nous sommes parvenu.



Graphique 2.

Action du tétrachlorure de vanadium sur quelques chlorures anhydres.

Quelques chlorures doubles du vanadium et des métaux alcalins ont été signalés. La plupart ont été préparés par la voie aqueuse ; LOCKE et EDWARDS [49] ont ainsi obtenu le sel double de Cl^3V , ClK , et, STAHLER [50] a décrit une série de composés analogues avec le potassium, le rubidium, le césium, le magnésium et le radical ammonium, répondant à la formule Cl^3V , 2ClMe . Seul, le trichlorure de vanadiahexamine, $\text{Cl}^3\text{V}(\text{NH}_3)_6$, résultant de l'action du trichlorure de vanadium sur l'ammoniac liquide a été préparé

sans l'intervention de l'eau, par MEYER et BACKA [51].

Nous avons recherché s'il était possible de fixer directement le tétrachlorure de vanadium sur un certain nombre de chlorures métalliques et d'obtenir par ce moyen d'autres sels doubles.

Le chlorure essayé était disposé dans la partie antérieure du tube même où se formait le tétrachlorure de vanadium par l'action du chlore sur la fonte de vanadium placée en arrière. Les deux nacelles étaient chauffées indépendamment l'une de l'autre ; le chlorure métallique anhydre pouvait être maintenu à une température déterminée, atteignant parfois 800°, en présence des vapeurs de tétrachlorure entraînées par le chlore en excès. A la fin de chaque opération, le chlorure métallique ou la substance en provenant étaient abandonnés au refroidissement, soit au contact de cette même atmosphère, soit dans un courant de chlore pur ; celui-ci pouvait, d'ailleurs, être chassé par un courant de gaz carbonique sec.

Un grand nombre de chlorures anhydres ont été ainsi expérimentés.

Les chlorures de sodium, lithium, calcium, strontium, baryum, magnésium, le chlorure chromique, les chlorures d'argent et de plomb, n'ont jamais subi aucune transformation, si ce n'est dans certains cas, une légère volatilisation, et ils ont conservé leur aspect initial ; l'absence du vanadium y a été vérifiée.

Seuls, les chlorures de potassium, de rubidium et de césium ont subi une augmentation de poids et ont absorbé une quantité notable de chlorure de vanadium, variable d'ailleurs avec les conditions de l'expérience. Le produit ayant ainsi pris naissance est de couleur marron plus ou moins foncé, rosé et assez stable à l'air dans le cas du sel de potassium, violacé et hygroscopique dans le cas du sel de rubidium et de césium ; il s'altère toujours par exposition à l'air humide pendant quelque temps. Le contenu de la nacelle, mis en présence de l'eau à froid, donne une solu-

tion marron, limpide avec le composé du potassium, légèrement trouble avec celui du rubidium, et abandonnant un véritable dépôt avec celui du césium ; mais il suffit de chauffer très peu pour que dans tous les cas la liqueur devienne parfaitement limpide ; en outre, la solution aqueuse devient verte immédiatement par acidification, ou lentement, et finalement bleue par hydrolyse et oxydation à l'air.

Nous avons étudié systématiquement les conditions de formation des substances et leur composition. Cette dernière a été déterminée à la suite de chaque essai et après solubilisation dans l'eau, par le dosage du chlore au moyen de l'azotate d'argent, par le dosage du vanadium par manganimétrie et par l'évaluation du métal alcalin, soit par calcul à partir de la prise d'essai, soit par dosage pondéral dans le cas des expériences à température élevée comportant la possibilité d'une volatilisation partielle.

Chaque facteur susceptible d'intervenir dans la fixation du vanadium sur le chlorure alcalin a été étudié successivement, toutes choses étant identiques par ailleurs.

L'augmentation du poids du contenu de la nacelle est d'autant plus grande que le chlorure alcalin est plus finement divisé et que la masse mise en œuvre est plus petite pour une même surface d'exposition ;

elle atteint rapidement une limite, en fonction du temps, à une température donnée ;

elle est maximum au voisinage de 400° pour les trois sels.

Ces résultats sont résumés par le tableau V ci-contre.

Ces essais ont tous été effectués de façon telle que le refroidissement de la substance avait lieu jusqu'à 200° environ en présence des vapeurs de tétrachlorure de vanadium, puis ensuite, jusqu'à la température ordinaire, en l'absence de ces vapeurs ; il faut en outre ajouter aux observations rapportées ci-dessus que si le contenu de la

nacelle est abandonné au refroidissement, à partir de la température maximum atteinte, dans un courant de chlore privé de tétrachlorure, la fixation du vanadium, toutes choses égales d'ailleurs, est beaucoup moins abondante; la teneur en vanadium de la substance est donc liée

TABLEAU V.

Température de formation	Durée de l'action de Cl ₄ V	Poids initial du chlorure	Augmentation de poids (%)	Composition atomique
<i>Chlorure de potassium.</i>				
	h. m.			
300°.....	0 30	0,6250	29,8	ClK, 0,139 Cl ^{3,03} V
400°.....	30	0,6255	67,1	ClK, 0,305 Cl ^{3,16} V
500°.....	30	0,6279	63,2	ClK, 0,288 Cl ^{3,15} V
500°.....	2	0,6210	66,4	ClK, 0,301 Cl ^{3,18} V
500°.....	30	0,1504	67,8	ClK, 0,315 Cl ^{3,14} V
600°.....	30	0,6148	11,8	ClK, 0,061 Cl ^{3,00} V
<i>Chlorure de rubidium.</i>				
300°.....	30	0,6183	27,5	ClRb, 0,200 Cl ^{3,07} V
400°.....	30	0,6047	44,0	ClRb, 0,330 Cl ^{3,10} V
500°.....	30	0,6263	43,1	ClRb, 0,326 Cl ^{3,11} V
600°.....	30	0,6219	39,9	ClRb, 0,304 Cl ^{3,08} V
<i>Chlorure de coesium.</i>				
300°.....	30	0,4586	24,0	ClCs, 0,252 Cl ^{3,01} V
400°.....	30	0,4670	59,2	ClCs, 0,613 Cl ^{3,13} V
500°.....	30	0,4594	35,1	ClCs, 0,363 Cl ^{3,11} V
600°.....	30	0,4524	25,7	ClCs, 0,287 Cl ^{3,07} V

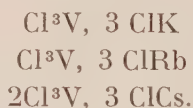
finalement à la tension du tétrachlorure dans le courant de chlore; après une absorption correspondant à des conditions déterminées, le chlore se montre ainsi susceptible d'éliminer, au moins en partie, le chlorure de vanadium fixé. L'influence de la température se fait évidemment suivant un mécanisme analogue.

Il découle nettement de l'ensemble de ces résultats que :

1° la proportion de vanadium susceptible d'être absorbée par molécule de chlorure alcalin est sensiblement la même pour le potassium et le rubidium, et beaucoup plus grande pour le césium ;

2° tant que l'augmentation de poids du chlorure alcalin reste inférieure, par molécule de celui-ci, à 1/3 de molécule de chlorure de vanadium pour les sels de potassium et de rubidium, et à 2/3 de molécule de chlorure de vanadium pour le sel de césium, le rapport du chlore au vanadium combinés entre eux est voisin de 3, ce qui correspond à une fixation de trichlorure de vanadium ;

3° si l'augmentation de poids est plus grande, ce rapport devient supérieur à 3, ce qui conduit à admettre qu'après la formation de substances pouvant être représentées par les formules :



c'est le tétrachlorure de vanadium qui intervient alors directement ;

4° la substance chauffée dans un courant de chlore perdant rapidement une quantité notable de vanadium et cette perte s'effectuant au-dessus de 400° même en présence de tétrachlorure de vanadium, on est amené à admettre que le chlorure alcalin sert de support à la réaction réversible :



connue comme constituant le mécanisme de la décomposition spontanée du tétrachlorure de vanadium (1).

Nous avons soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec la substance provenant du traitement du chlorure de po-

(1) Voir ci-dessus, p. 38.

tassium dans l'appareil même où elle avait été préparée après avoir purgé celui-ci par un courant de gaz carbonique. La réduction, au rouge, même prolongée aboutit à une masse hétérogène verdâtre en grande partie, mais marron rosé à l'intérieur. Ce mélange est soluble dans l'eau totalement ; au moment de la dissolution, la liqueur est violette, puis elle vire rapidement au brun. L'analyse montre que ce produit contient à côté du chlorure alcalin du dichlorure de vanadium et une petite quantité de trichlorure.

b) TRICHLORURE ET DICHLORURE DE VANADIUM.

Préparation du trichlorure de vanadium.

C'est à partir du tétrachlorure que le trichlorure de vanadium a presque toujours été obtenu par les divers expérimentateurs, soit qu'intervienne un réducteur tel que l'hydrogène, soit que la décomposition du chlorure liquide soit provoquée par la chaleur seule suivant la réaction :



Ce dernier procédé n'est autre que celui de ROSCOE [4] ; il a été repris plusieurs fois par d'autres auteurs, en particulier par MEYER et BACKA [51] et c'est celui que nous avons utilisé également. Son exécution, quoique d'une durée relativement longue est d'une grande simplicité. Le mode opératoire étant resté jusqu'ici insuffisamment précisé, nous le décrirons exactement.

Le tétrachlorure est recueilli, comme il a été dit précédemment, dans un ballon en pyrex de 500 cm³ B possédant un col large et un peu haut (fig. 2). Celui-ci est fermé par un bouchon de liège paraffiné à travers lequel passent un tube abducteur A et un long tube vertical R de 16 mm. de diamètre, muni de nombreuses pointes en chicanes dirigées vers l'intérieur et destinées à faciliter la condensa-

tion des vapeurs de tétrachlorure de vanadium au cours de l'opération. Par la tubulure A, on fait arriver un cou-

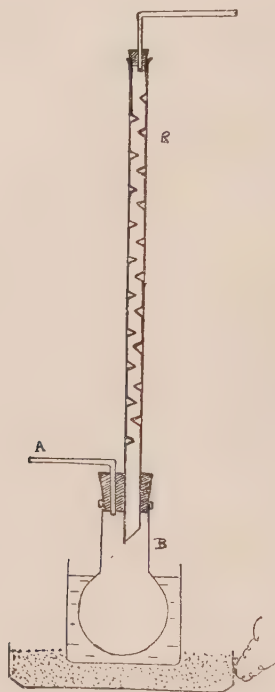


Fig. 2.

rant lent d'anhydride carbonique bien sec qui sort par l'extrémité supérieure du tube R à la suite duquel se trouvent une colonne à ponce sulfurique, puis un long tube débouchant à l'extérieur du laboratoire.

On chauffe le ballon B à 120° ou 130° au moyen d'un bain d'huile placé sur un réchaud électrique pendant un temps suffisamment long, 70 ou 80 heures environ ; on constate à un certain moment qu'un enduit violet sec recouvre les parois du ballon B et du tube R, c'est ce qui indique la fin de la décomposition. Lorsque le gaz carbonique n'entraîne plus sensiblement de chlore, on arrête l'opération. On trouve alors dans le ballon une masse, cristalline violette que nous avons analysée en y dosant

après dissolution dans l'eau, le vanadium et le chlore comme dans le cas du tétrachlorure :

	Trouvé		Théorie
	I	II	
Chlore %	67,7		67,6
Vanadium %	32,6	32,0	32,4

Le trichlorure de vanadium ainsi obtenu est une masse violette onctueuse constituée par des cristaux enchevêtrés étroitement les uns dans les autres. Très hygroscopique, ce corps se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau

en donnant une liqueur marron qui vire au vert par acidification.

Préparation du dichlorure de vanadium.

Ce chlorure se prépare soit à partir du tétrachlorure, soit à partir du trichlorure de vanadium. On peut utiliser la propriété, signalée par RUFF et LICKFETT [41], que possède le trichlorure de se décomposer sous l'action de la chaleur en tétrachlorure qui distille, et dichlorure :



Le dichlorure de vanadium peut encore provenir de la réduction des deux autres chlorures par l'hydrogène. C'est ainsi que ROSCOE [4] le préparait en entraînant par un courant de ce gaz des vapeurs de tétrachlorure dans un tube chauffé au rouge.

C'est à cette méthode de réduction par l'hydrogène que nous avons eu recours. La réduction du trichlorure, qui s'est montrée plus simple que celle du tétrachlorure, a été utilisée. Ayant constaté qu'elle débute entre 500° et 600°, nous chauffions le trichlorure à 750° environ pendant 4 à 6 heures dans un courant d'hydrogène pur et sec. Lorsque la production de gaz chlorhydrique cessait, l'opération était terminée et l'on recueillait le produit cristallin vert pomme qui en résultait.

Pour l'analyse, il a été dissous dans l'eau additionnée d'une petite quantité d'acide azotique. Le vanadium et le chlore ont été dosés dans la liqueur de la même façon que pour le tétrachlorure :

	Trouvé		Théorie
	I	II	
Chlore %	57,7		58,2
Vanadium %	41,9	42,1	41,8

Le dichlorure de vanadium ainsi préparé se présente en paillettes vert pomme d'un aspect micacé et onctueux,

légèrement sublimables à 800°. C'est à partir de 900° environ que nous avons observé, sous l'action de l'hydrogène, le passage du chlorure au métal ; le composé halogéné, qui par sublimation, s'est déposé sur les parois du tube de verre dur dans lequel il est chauffé, donne lieu alors à la formation d'un enduit miroitant argenté.

Contrairement à ce qu'a indiqué ROSCOE, mais en accord avec RUFF et LICKFETT, nous avons constaté que le dichlorure de vanadium est peu sensible à l'action de l'eau. Les cristaux de ce corps peuvent rester exposés pendant un temps assez long à l'air atmosphérique sans tomber en déliquescence comme cela se produit dans le cas du trichlorure. On observe que le passage de ce corps en solution aqueuse ne se fait que très lentement et seulement après oxydation, en donnant à la liqueur la coloration brune caractéristique de la trivalence du vanadium et non pas la coloration violette des solutions des sels hypovanadeux.

Nous avons, en outre, constaté que le dichlorure de vanadium est insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et la benzine anhydres.

B. — ACTION DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM SUR LES CHLORURES DE VANADIUM

La réduction des chlorures anhydres de vanadium a été moins souvent préconisée pour la préparation du vanadium que celle des oxydes, plus faciles à obtenir.

Pourtant, c'est à l'action de l'hydrogène sur le dichlorure, au rouge sombre, en présence ou en l'absence de sodium, que ROSCOE s'était adressé [4]. Pour la première fois, il obtint ainsi le vanadium métallique. Le titre de ce produit était 95,8 %.

Depuis, quelques chimistes ont également cherché à préparer le vanadium à partir des chlorures, mais en

général les résultats ont été peu satisfaisants, soit que l'opération se montre d'une exécution difficile, soit que le degré de pureté du métal reste faible.

Récemment deux auteurs, DORING et GEILER [52], ayant remarqué que le vanadium semble n'avoir été préparé à l'état de pureté que lorsque la technique employée conduisait à un régule fondu, ont repris la méthode de ROSCOE pour avoir ce corps pur sous forme de poudre. Ils ont obtenu en 80 heures, 2 gr. de vanadium pulvérulent par réduction du trichlorure de vanadium avec l'hydrogène à 900°. L'opération a été menée avec un soin minutieux. L'analyse a fourni un résultat numérique compris entre 99,85 et 100,2 % pour le titre du métal.

Il faut joindre à ce mémoire ceux de SIEVERTS, KIRSCHFELD, HUBER et GOTTA [53] qui ont étudié quelques propriétés physiques de cet élément à partir d'un métal à 99 %, provenant du traitement du tétrachlorure de vanadium par le sodium dans une bombe en acier et qui leur avait été procuré par la firme SIEMENS et HALSKE, mais aucun détail n'est publié sur ce procédé.

Ce sont là les seules indications bibliographiques à retenir sur cette question. Les réducteurs qui ont été utilisés sont uniquement l'hydrogène et le sodium. Le vanadium étant libéré de ses oxydes à l'état de globules fondus à une température très élevée, il nous a paru que peut-être, la production du vanadium pur pulvérulent à partir des chlorures anhydres serait possible à condition d'employer, au lieu de l'hydrogène, dont l'action est lente, et du sodium, peu maniable, un réducteur tel que le calcium ou le magnésium. En outre, il nous a semblé qu'il était nécessaire d'éviter toute cause possible d'altération par l'emploi d'une atmosphère inerte ou du vide.

Nous décrirons successivement les expériences qui ont été réalisées et les résultats obtenus. Le dosage du vanadium a toujours été effectué par manganimétrie ou par oxydation en anhydride vanadique et pesée.

a) RÉDUCTION PAR LE MAGNÉSIUM.

Essais préliminaires.

I. — C'est sur le tétrachlorure de vanadium que l'action de ce métal a tout d'abord été expérimentée.

Le tétrachlorure était entraîné à l'état de vapeurs par un courant d'hydrogène pur et sec passant dans le ballon collecteur chauffé légèrement à 60°-70°, où il avait été recueilli au cours de sa préparation. Il arrivait sur la limaille de magnésium placée dans une nacelle de magnésie, disposée elle-même dans un tube de porcelaine chauffé au moyen d'un four électrique à résistance, puis se condensait ensuite dans un autre ballon convenablement refroidi. L'appareil était muni de bouchons de liège paraffiné, assujettis de façon que l'étanchéité soit parfaite et il était rigoureusement desséché avant l'opération.

Une expérience d'une durée de 2 heures et demie a été faite au cours de laquelle la température a été élevée progressivement jusqu'à 700°. Après refroidissement, la nacelle retirée du tube, était enduite d'un feutrage de cristaux de dichlorure et de trichlorure de vanadium recouvrant une masse grisâtre hygroscopique. Celle-ci a été traitée par de l'eau légèrement chlorhydrique, puis le résidu insoluble, après un lavage abondant, a été desséché à froid dans le vide. Nous avons obtenu ainsi quelques décigrammes d'une poudre grise titrant 99,3 % de vanadium.

Nous n'avons pas cherché à continuer nos essais dans cette voie, car la manipulation du tétrachlorure de vanadium est très délicate et la réalisation en grand de ce procédé s'est montrée pleine de difficultés.

II. — La réduction du trichlorure de vanadium et du dichlorure de vanadium a été ensuite essayée.

Le mélange de l'un ou l'autre de ces chlorures avec le magnésium était d'abord réalisé soigneusement dans un mortier parfaitement sec. On procédait ensuite avec la plus grande rapidité à son agglomération en pastilles au mortier d'Abich. Le contact prolongé de l'air était évité le plus possible surtout dans le cas du trichlorure : à cet effet, nous opérions dans une cage vitrée ouverte sur un seul côté et dont l'atmosphère était continuellement desséchée à l'aide du chlorure de calcium fondu. Ces comprimés étaient alors disposés dans une nacelle de magnésie ; celle-ci était à son tour introduite dans un tube de silice où un vide parfaitement sec pouvait être établi, et chauffé à l'aide d'un four électrique à résistance (1).

Dans trois expériences, des comprimés du mélange :

Dichlorure de vanadium	2 p.
Limaille de magnésium	1 p.

placés dans une nacelle de magnésie à l'intérieur d'un tube de silice, ont été chauffés successivement dans l'hydrogène, l'argon, le vide. La température était élevée progressivement en deux heures à 700° et maintenue une demi-heure à cette valeur. Après refroidissement, le contenu de la nacelle, grisâtre et très hygroscopique, était jeté dans une grande quantité d'eau froide ; il se produisait alors un fort dégagement d'hydrogène. Puis, on traitait la partie insoluble par l'acide chlorhydrique dilué, et lorsque la production de bulles gazeuses cessait, le résidu était abondamment lavé par centrifugation jusqu'à élimination totale du chlore dans les eaux de lavage, et finalement desséché à froid dans le vide sulfurique. Le produit pulvérulent obtenu se montre exempt de magnésium et son titre en vanadium est voisin de 99,6 %.

Prise d'essai ..	0,0752 g.	Vanadium dosé.	0,0748 g.	Titre % ..	99,5
— ..	0,0887 g.	— ..	0,0883 g.	— ..	99,6
..	0,0564 g.	— ..	0,0561 g.	— ..	99,5

(1) Cet appareil a été décrit précédemment ; voir ci-dessus, p. 13.

Avec le trichlorure de vanadium, en opérant d'une façon identique, dans le vide, nous sommes parvenus à des résultats comparables :

Prise d'essai.. 0,1625 g. Vanadium dosé. 0,1622 g. Titre, %.. 99,8

Mode opératoire définitif.

Ayant chauffé à plusieurs reprises, dans un tube de fer, lui-même placé dans un tube de verre de silice où le vide était établi, des quantités de matières premières plus importantes que celles employées dans les essais précédents, il nous a été donné d'observer une réaction violente à 650° avec projections hors du tube de fer et, parfois, bris du verre. Tenant compte de ce fait, pour établir un mode opératoire permettant de préparer en une fois une quantité plus grande de métal, nous avons réalisé une nouvelle série d'expériences dans les conditions suivantes.

Les substances réagissantes agglomérées en comprimés ont été traitées au four à vide Chaudron-Garvin dans un creuset en acier le plus volumineux possible, mais de dimensions telles qu'il pouvait être logé à l'intérieur de la spirale chauffante de graphite. Celui-ci, de forme cylindrique, de 70 mm. de hauteur et d'un diamètre de 50 mm. avec des parois de 3 mm. d'épaisseur, était fermé par un couvercle percé d'un très petit orifice, par lequel l'air pouvait s'échapper au moment où l'on faisait le vide dans le four, ce qui évitait toute surpression ; il pouvait contenir 40 g. à 50 g. de matières.

Par la suite, nous avons constaté qu'on obtient des résultats tout aussi satisfaisants en pratiquant l'opération dans un four électrique à résistance ordinaire, avec un creuset fermé parfaitement hermétique.

Dans les nombreux essais qui ont été effectués, nous nous sommes attaché à faire varier les proportions du métal réducteur et du dichlorure ou du trichlorure de vanadium ainsi que la durée de la chauffe. La pureté du métal

est d'autant plus grande que le contact de l'air humide a été mieux évité. La durée de la chauffe est sans influence sur le résultat final, mais il y a intérêt à dépasser nettement la température de 650° à laquelle s'effectue la réaction, car le métal pulvérulent, au cours du lavage, se rassemble alors plus facilement, sans qu'il soit besoin de centrifuger.

Le titre en vanadium, oscillait dans tous les cas, entre 98,8 % et 99,6 %, et on a obtenu à chaque fois 80 à 90 % de la quantité de métal pouvant être fournie théoriquement par le chlorure mis en œuvre.

Le résultat est le même avec le dichlorure et avec le trichlorure. Le premier composé a l'avantage sur le second d'être peu hygroscopique, mais l'obtention du dichlorure implique une opération supplémentaire puisqu'il provient de la réduction du trichlorure. Nous indiquerons donc seulement que pour préparer le vanadium à partir du dichlorure, le traitement d'un mélange de 30 p. de ce dernier corps et de 10 p. de magnésium sera identique à celui comportant l'emploi du trichlorure et nous décrirons le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté finalement.

Les comprimés, réalisés avec soin, ainsi qu'il a été dit, avec un mélange de 2 parties de trichlorure de vanadium pur et d'une partie de limaille de magnésium pur, sont chauffés soit au four à vide, soit dans un creuset d'acier hermétiquement fermé, à 750° - 800° , cette température étant atteinte en 15 minutes, et la durée totale de l'opération étant de 30 minutes. Après refroidissement, le contenu du creuset est jeté dans une grande quantité d'eau froide additionnée d'acide chlorhydrique. On lave rapidement et abondamment avec l'eau par décantations successives et on sèche le métal dans le vide sulfurique, à la température ordinaire.

En résumé, la réduction à l'abri de l'air atmosphérique, du trichlorure de vanadium par le magnésium se fait brus-

quement à 650° et fournit directement un vanadium pulvérulent très pur, si l'on prend soin d'éviter au cours des manipulations, l'intervention de l'air et de l'humidité. Ceci s'explique par le fait que le métal ne se combine pas au réducteur et prend naissance, à une température relativement basse, au sein même des substances réagissantes.

b) RÉDUCTION PAR LE CALCIUM.

En substituant dans le mode de préparation précédent la limaille de calcium à la limaille de magnésium, on constate que le dichlorure aussi bien que le trichlorure de vanadium sont réduits, également, à la faveur d'une réaction brutale se produisant sensiblement à la même température.

Deux expériences ont été faites au four Chaudron-Garvin au cours desquelles ont été traités les mélanges suivants :

	<u>1</u>	<u>2</u>
Dichlorure de vanadium	30 p.	
Trichlorure de vanadium		20 p.
Limaille de calcium	15 p.	15 p.

Le vidé ayant été établi, le creuset a été chauffé progressivement de façon à atteindre 750° en un quart-d'heure environ ; cette température était maintenue alors pendant un quart-d'heure. Après refroidissement, les deux produits ont été lavés à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau pure et le résidu insoluble a été séché à froid dans le vide sulfurique.

Le vanadium ainsi préparé se présente en fragments irréguliers plus ou moins volumineux pouvant atteindre 10 ou 15 mm. dans leur plus grande dimension, mêlés à des petits globules arrondis et à une poudre fine, d'un éclat métallique gris-argent.

L'analyse nous a montré que le métal obtenu était exempt de calcium et son titre très voisin de 100 :

Prise d'essai..	0,2588 g.	Vanadium dosé.	0,2566 g.	Titre%..	99,2
—	.. 0,1006 g.	—	.. 0,0997 g.	—	.. 99,7

En résumé, la réduction du dichlorure ou du trichlorure de vanadium par le calcium dans le vide conduit donc au même résultat que le traitement de l'anhydride vanadique par ce même métal. Toutefois, la préparation du vanadium pur fondu reste devoir être pratiquée par ce dernier procédé à cause de la facilité avec laquelle on se procure la matière première pure.

On réservera, par contre, l'emploi du trichlorure à l'obtention du vanadium pur pulvérulent par réduction au moyen du magnésium.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU VANADIUM

Le métal préparé par le procédé de MARDEN et RICH en présence ou en l'absence de chlorure de calcium, soit à 900°, soit à 650° se présente en globules brillants gris-argent, s'écrasant sous le choc du marteau et se laissant limer. Il se laisse polir facilement ; sous le microscope métallographique, il apparaît homogène, formé de cristallites étroitement juxtaposés, sans qu'on puisse observer même après attaque de la surface polie, la présence d'inclusions étrangères. Sa dureté est égale à celle de l'apatite et s'exprime dans l'échelle de Mohs par la valeur :

$$\Delta = 5,$$

nettement inférieure à celles indiquées précédemment, peut-être à cause d'une pureté plus grande [34], [35], [54].

Le métal résultant de l'action du calcium sur le dichlorure ou le trichlorure de vanadium est en fragments irréguliers gris-argent, malléables également, mêlés à de petits globules et à une poudre fine.

Le vanadium que nous avons obtenu par réduction du trichlorure au moyen du magnésium est une poudre fine, gris-ardoise. Il brûle en émettant des étincelles brillantes lorsqu'on le projette dans la flamme du bec Bunsen. Il est stable à l'air sec, à la température ordinaire.

Le métal en fragments ou en globules et le métal pulvérulent sont sensibles à l'action de l'humidité ; mais ce dernier s'altère plus rapidement au contact de l'air chargé

de vapeur d'eau que le vanadium rassemblé par fusion au cours de sa production. Nous avons placé un échantillon de vanadium résultant de la réduction de l'anhydride vanadique par le calcium ainsi qu'un échantillon de vanadium pulvérulent dans une atmosphère saturée d'humidité et à l'abri des émanations corrosives du laboratoire ; dans ces conditions, à une température constante de 20°, les augmentations de poids suivantes, déterminées après dessiccation, ont été observées :

Durée	Augmentation de poids %	
	Métal en globules	Métal pulvérulent
1 jour		0,39
2 jours	0,065	0,72
6 jours	0,154	2,77
15 jours	0,55	7,67

A la suite de cette altération, le vanadium en globules se ternit et le vanadium amorphe perd sa teinte gris-bleuté et noircit.

Le vanadium réagit violemment avec l'acide azotique concentré ; il est solubilisé par l'acide fluorhydrique et, à la température ordinaire, il reste inattaqué en présence de l'acide sulfurique et n'est altéré par l'acide chlorhydrique qu'après un temps très long, ce qui permet les lavages intervenant au cours de sa préparation.

Nous avons chauffé dans le vide, au four Chaudron-Garvin, après les avoir placés dans un creuset de zircone, des comprimés de vanadium pulvérulent agglomérés au mortier d'Abbich. Après une demi-heure, la température mesurée à l'aide du pyromètre de Ribaud, ayant atteint 1750° environ, le contenu du creuset s'est à ce moment affaissé et a pris l'aspect de l'état liquide. Le courant électrique a été aussitôt coupé et nous avons retrouvé dans le creuset un petit culot métallique fondu gris-argent.

DENSITÉ.

La densité du vanadium a été mesurée par quelques-uns des chercheurs qui ont préparé ce métal ; ces déterminations concernent fréquemment des produits d'un degré de pureté peu élevé. Par contre, elles manquent parfois lorsque le titre annoncé est voisin de 100 %. Nous indiquerons ci-dessous les diverses valeurs successivement assignées à cette constante physique :

ROSCOE [4].....	95,8 %	Poudre	$D_{150}=5,5$
SETTERBERG [55].....	?	Poudre cristalline	$\left\{ \begin{array}{l} D? = 5,866 \\ D? = 5,875 \end{array} \right.$
MUTHMANN, WEISS et RIE- DELBAUGH [35]	99,7 %	Régule fondu	$D_{150}=6,025$
MOISSAN [5]	95 %	Régule fondu	$D? = 5,8$
PRANDTL et MANZ [56] ..	95 %	Poudre	$D_{200}=5,987$
— ..	93,5 %	Poudre	$D_{210}=5,980$
— ..	96,0 %	Globules fondus	$\left\{ \begin{array}{l} D_{200}=5,919 \\ D_{230}=5,754 \end{array} \right.$
HUNTER et JONES [57]....	95 %	?	$\left\{ \begin{array}{l} D? = 5,53 \\ D? = 5,97 \end{array} \right.$
MARDEN et RICH [33]....	99,3 %-100 %	Fil	$D_{220}=6,0$
SIEVERTS et GOTTA [53]....	93,2 %	Poudre cristalline	$D_{250}=5,6844$
—	99,0 %	—	$D_{250}=5,98$
ANDERSON (1)	99,5 %	—	$D_{225}=6,009$

RUFF et MARTIN [6], par extrapolation graphique des courbes représentant la densité des mélanges vanadium-oxygène, d'une part, vanadium-carbone, d'autre part, ont trouvé, à la limite, pour le métal pur fondu, la valeur 5,688 à 18°,7. Enfin, MARDEN et RICH estiment que d'après les données fournies par les rayons X, la densité maximum possible pour le vanadium pulvérulent est 6,0.

Pour déterminer la densité de notre métal, nous avons

(1) L'échantillon a été fourni par la firme « The Vanadium Corporation of America » ; aucune indication n'est donnée en ce qui concerne sa préparation, mais l'auteur [58] signale que le poids de métal mis ainsi à sa disposition était de 340 g.

utilisé la méthode décrite par A. DAMIENS [59]. Elle consiste à employer un pycnomètre constitué par un petit ballon muni d'un long col gradué en divisions régulières et constantes et bouché à l'émeri, ainsi qu'un petit appareil en verre permettant le remplissage dans le vide par le liquide de référence. Après avoir mesuré par pesée le volume exact jusqu'au repère O du pycnomètre, on pèse dans celui-ci d'abord une certaine quantité de la substance pulvérulente, puis le liquide, introduit jusqu'au voisinage du repère. On obtient la valeur de la densité en divisant la masse du corps par la masse du volume de liquide égal au volume du corps, compte tenu du terme correctif correspondant à l'écart observé, à une température donnée, entre le niveau réel du liquide et le trait de repère.

Ce procédé présente l'avantage, tout en permettant de priver complètement d'air le solide pulvérulent et le liquide, d'éviter l'emploi de flacons comportant des rodages intermédiaires par lesquels se produit toujours un suintement du liquide.

Le liquide de référence utilisé est l'eau distillée bouillie. Les mesures ont été faites à 0°C, le thermostat employé étant la glace pilée fondante.

Voici les résultats de nos déterminations :

Métal en globules préparé par le procédé de MARDEN et RICH :

$$\left. \begin{array}{l} 5,90 \\ 5,97 \end{array} \right\} \quad \text{Moyenne} \quad D_{0^{\circ}} = 5,94 \quad \pm 0,04$$

Métal en globules préparé par le procédé de MARDEN et RICH modifié (1) :

$$\left. \begin{array}{l} 5,97 \\ 5,89 \end{array} \right\} \quad \text{Moyenne} \quad D_{0^{\circ}} = 5,93 \quad \pm 0,04$$

Métal en fragments irréguliers provenant de la réduction du trichlorure de vanadium par le calcium :

$$\left. \begin{array}{l} 6,01 \\ 6,02 \end{array} \right\} \quad \text{Moyenne} \quad D_{0^{\circ}} = 6,02 \quad \pm 0,01$$

(1) Voir ci-dessus, p. 35.

Métal pulvérulent résultant de l'action du magnésium sur le trichlorure de vanadium :

5,93	}	Moyenne	$D_0 = 5,89$	$\pm 0,04$
5,85				
5,92				

Nous ajouterons à ce dernier résultat la valeur moyenne de deux mesures effectuées à $130,5^\circ \text{C.}$: $D_{130,5} = 5,85$.

Enfin, nous avons trouvé pour la densité du culot provenant de la fusion du vanadium pulvérulent dans un creuset de magnésie : $D_0 = 6,0$.

Action de quelques corps simples sur le vanadium.

Nous indiquerons ci-après les résultats que nous avons obtenus en soumettant notre vanadium pulvérulent à l'action de quelques corps simples.

HYDROGÈNE.

ROSCOE [4] a signalé que la principale impureté du vanadium qu'il a préparé était l'hydrogène. En chauffant dans un courant de ce gaz un échantillon de vanadium provenant de l'action du sodium sur le tétrachlorure de vanadium, il obtint une substance s'enflammant spontanément à froid au contact de l'air. Depuis, l'union du vanadium et de l'hydrogène a été souvent observée, mais on n'a jamais réussi à démontrer l'existence d'un hydrure défini.

Seule, semble assez bien connue l'absorption directe de l'hydrogène par des produits métalliques plus ou moins purs. Cette étude a été faite, en particulier, par SIEVERTS et ses collaborateurs GOTTA, HALBERSTADT, HUBER et KIRSCHFELD [53]. Ces chimistes ont constaté qu'après activation par chauffage à 1000° ou 1100° dans l'hy-

drogène, le vanadium est susceptible d'absorber une certaine quantité de ce gaz. Pour un échantillon titrant 90 % de vanadium, 1 gr. de métal fixe $2,01 \text{ cm}^3$ d'hydrogène à 1100° , $66,11 \text{ cm}^3$ à 300° , et $122,6 \text{ cm}^3$ à 20° . Avec un produit à 96,9 %, la quantité d'hydrogène fixée a atteint 157 cm^3 et un métal à 99 % (1), $148,5 \text{ cm}^3$ par gramme, à la température ordinaire. La substance obtenue, d'aspect métallique, n'a pas les propriétés pyrophoriques du produit de ROSCOE. La masse d'hydrogène absorbée est d'autant plus grande que la température est plus basse et augmente si le vanadium est alternativement chauffé puis refroidi dans ce gaz plusieurs fois ; comme pour les métaux tels que le nickel, le palladium, etc. [60], elle est proportionnelle à la racine carrée de la pression à une température donnée.

Nous avons consacré une étude sommaire, analogue à ces recherches, à l'action de l'hydrogène sur le vanadium pur que nous avons à notre disposition. L'appareil utilisé est celui qui a été décrit précédemment (2).

Le métal était chauffé dans une nacelle de silice, en présence d'un volume mesuré d'hydrogène pur et parfaitement desséché. La température était d'abord portée de 20° à 1200° en 2 heures, à raison de 100° par 10 minutes, puis ramenée à sa valeur initiale par variations successives de 100° en 10 minutes et à chaque demi-heure. Les différentes valeurs de la pression, notées régulièrement au cours de l'opération, permettent de construire les courbes jointes aux résultats. L'échantillon I a subi trois chauffes consécutives identiques, espacées chacune par une demi-journée, sans aucune modification aux dispositions de l'expérience ; l'échantillon II a subi deux traitements semblables. L'échantillon I contenait une faible proportion d'oxygène et titrait 98 % de vanadium ; l'échantil-

(1) Des indications sur ce métal ont été rapportées précédemment ; voir ci-dessus, p. 53.

(2) Voir ci-dessus, p. 13.

Ion II titrait 99,5 % de métal. Ces deux essais sont résumés dans le tableau ci-après (1) :

TABLEAU VI.

Vanadium	Hydrogène mis en œuvre	Durée	Température	Pression	Hydrogène absorbé	
					par la prise d'essai	par gramme de métal
I 0,4072 g.	162,9 cm ³	0 h.	20°	443 m.		
		2 h.	1200°	490 mm		
		8 h.	20°	360 mm		
		10 h.	1200°	480 mm		
		16 h.	20°	295 mm		
		18 h.	1200°	476 mm		
		24 h.	20°	288 mm	41,2	101,2 cm ³
II 0,3628 g.	125,6 cm ³	0 h.	20°	366 mm		
		2 h.	1200°	404 mm		
		8 h.	20°	202 mm		
		10 h.	1200°	402 mm		
		16 h.	20°	185 mm	58,8	162,2 cm ³

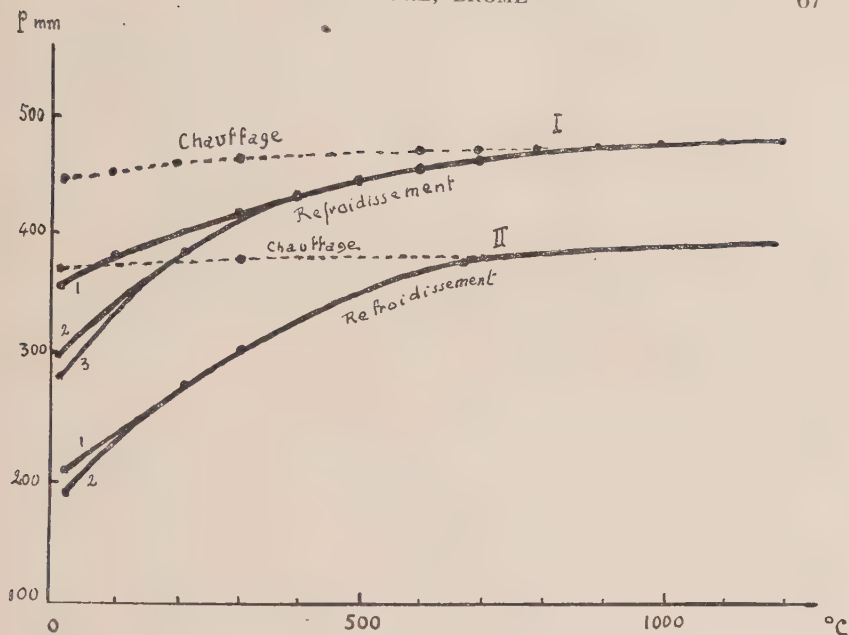
D'autre part, une partie de l'échantillon II a été chauffée dans le vide, de 20° à 1200° en 2 heures, et le gaz libéré dans ces conditions a été totalement recueilli à cette dernière température (1) :

Vanadium hydrogéné.....	0,2537 g.
Hydrogène recueilli.....	41,1 cm ³

On retrouve ainsi la totalité, soit 162,1 cm³ par gramme de métal déshydrogéné, du gaz fixé.

Les courbes I et II du graphique 3 montrent l'allure du phénomène.

(1) Les volumes gazeux sont rapportés aux conditions normales de température et de pression.



Graphique 3.

Nos expériences confirment ainsi la propriété que possède le vanadium d'absorber l'hydrogène. Le produit obtenu présente l'aspect du métal initial et ne s'altère pas à l'air, au moins au cours d'une courte exposition à cet agent.

La quantité de ce gaz qui se trouve fixée est plus grande, tout en restant limitée, lorsque l'opération est répétée. Elle est d'autant plus considérable que le vanadium est plus pur ; c'est ainsi que notre métal a pu absorber, par gramme, une quantité d'hydrogène supérieure à celle qui avait été indiquée précédemment par d'autres auteurs. Nous poursuivrons au cours de nouvelles recherches l'étude de cette propriété du vanadium.

CHLORE, BROME.

L'union directe du chlore avec le vanadium a été signalée par Roscoe [4], mais, bien qu'on ait préparé le tri-

bromure et le dibromure de vanadium [47], [51], [61], on n'a jamais décrit l'action directe du brome sur le vanadium métallique.

Le vanadium reste pratiquement insensible à l'action du chlore à la température ordinaire. Lorsqu'on le projette dans ce gaz après l'avoir légèrement chauffé, il brûle en s'unissant à celui-ci. D'autre part, on observe que le vanadium soumis à l'action d'un courant de chlore se combine avec incandescence avec ce métalloïde vers 350°, en fournissant un liquide présentant les caractères du tétrachlorure de vanadium.

De même, en chauffant le vanadium pulvérulent dans un tube en verre d'Iéna parcouru par un courant de vapeurs de brome formées par distillation, on constate qu'il se produit une vive incandescence vers 400°. Il se forme alors le tribromure sublimable de MEYER et BACKA, très hygroscopique, donnant avec l'eau une solution marron virant au vert au contact de l'air. Par ailleurs, le brome qui a passé sur le métal a été distillé : le résidu fixe était identique à la substance hygroscopique condensée dans le tube et le brome ainsi séparé ne contenait pas de vanadium.

IODE.

On trouve dans le *Traité de chimie* de BERZELIUS [62] un court article sur un « iodide vanadique, VI² », mais, en réalité toute indication précise en est absente. En fait, aucune combinaison de l'iode et du vanadium n'a jamais été signalée.

Nous avons soumis notre métal à l'action de cet halogène dans les conditions suivantes. Au fond d'un long tube de silice transparent parfaitement sec, fermé à l'une de ses extrémités et muni d'un bouchon tubulé rodé à l'autre, était placée une nacelle contenant de l'iode bisublimé bien desséché, et, au milieu du tube se trouvait une seconde nacelle où étaient déposés quelques déci-

grammes de vanadium pulvérulent. Le vide était fait à l'intérieur de cet appareil, et la volatilisation régulière de l'iode étant tout d'abord provoquée au moyen d'une petite flamme, nous chauffions peu à peu le métal à l'aide d'une grille à gaz.

On a constaté alors que si les vapeurs d'iode arrivaient en abondance, il se produisait une vive incandescence vers 500° par suite d'une réaction entre le vanadium et l'halogène. L'iode en excès se rassemblait dans la partie postérieure refroidie du tube. Après une demi-heure environ, l'expérience était arrêtée sans que la température de 600° ait été dépassée.

Le tube ayant été abandonné au refroidissement, il nous a été donné de retrouver au lieu du métal, une masse feu-trée et onctueuse de cristaux lamellaires brun marron, très denses et très hygroscopiques et la masse d'iode condensée plus loin s'est montrée, après examen, exempte de vanadium.

Nous avons effectué plusieurs essais semblables, en faisant arriver l'iode pendant un temps donné sur le métal porté à une température donnée ; on ne parvient pas ainsi à obtenir des résultats constants comme le montrent les nombres ci-dessous :

N°	Température	Durée	Poids initial	Augmentation de poids	At.-gr. d'iode fixés par un At.-gr. de métal
1.....	350°	30 min.	0,2136	0,3900	0,73
2.....	500°	30 min.	0,2337	0,4331	0,87
3.....	500°	30 min.	0,2163	1,1204	2,49
4.....	500°	1 h.	0,1962	0,9037	1,87
5.....	575°	30 min.	0,1916	0,9680	2,03
6.....	575°	90 min.	0,2200	0,7343	1,34
7.....	800°	30 min.	0,3902	0,2551	0,26

L'irrégularité de l'arrivée des vapeurs d'iode, difficile à éviter dans les conditions de ces expériences, provoque des phénomènes de dissociation qui expliquent l'impossibilité où l'on est d'obtenir ainsi un composé défini.

Dans tous les cas, le vanadium a été intégralement retrouvé dans la nacelle ; ceci implique qu'il ne se forme pas d'iodure sublimable.

Les substances provenant de ces essais, de couleur brune, très hygroscopiques, fournissent avec l'eau une liqueur marron et, un résidu insoluble noir ; peu à peu, au contact de la solution, ce dernier se transforme en flocons gélatineux verdâtres.

Les données ci-dessous se rapportent à l'échantillon 2 ; la partie insoluble a été séparée de la solution aqueuse ; dans celle-ci le vanadium a été dosé par manganimétrie (1) et l'iode par pesée à l'état d'iodure d'argent. Le résidu insoluble dans l'eau renferme 75 % de vanadium et des traces d'iode. Les proportions d'iode et de vanadium dans la liqueur sont les suivantes :

Vanadium	12,0 ‰
Iode.....	88,0 ‰

Le rapport de l'iode au vanadium dans la solution correspond donc à la composition d'un triiodure I^3V .

Ce triiodure a été préparé anhydre par un autre procédé. Un mélange de vanadium métallique pulvérulent et d'un excès d'iode métalloïdique a été placé dans un tube de pyrex dans lequel on a fait le vide et qui a été scellé. Celui-ci a été alors introduit dans un tube de fer et le tout a été chauffé dans un four électrique à résistance, dans un premier essai I, durant 2 heures à 350° et dans un second essai II, pendant 3 heures à 300°.

Après refroidissement, le tube scellé était ouvert et son contenu était rapidement flaconné. Ce dernier était une substance marron, très hygroscopique, se dissolvant entièrement dans l'eau en donnant une liqueur marron.

Les substances obtenues dans les essais I et II ont été soumises à un épuisement méthodique, dans un appareil extracteur de Kumagava, respectivement par le tétra-

(1) Voir ci-dessus, p. 10 et p. 40.

chlorure de carbone et la benzine rectifiés anhydres. Au cours de l'opération, on évitait le contact de l'air atmosphérique en entretenant à la partie supérieure du réfrigérant un courant de gaz carbonique sec.

A la suite de ces opérations, le liquide d'épuisement ne contenait pas de vanadium; l'iode a été dosé colorimétriquement. Le résidu retrouvé dans la cartouche d'alundum ayant servi à l'épuisement était entièrement soluble dans l'eau; il a été pesé, puis analysé comme il a été indiqué précédemment.

Essai	Substances mises en œuvre		Iode dans le liquide d'épuisement %	Rapport du résidu à la substance initiale %	Analyse du résidu	
	Métal	Iode			V %	I %
I	1 p.	9 p.	15,4	84,5	12,5	87,4
II	1 p.	12 p.	32,8	66,7	12,2	87,0

Ces résultats correspondent à la composition théorique du composé I^3V : vanadium: 11,8 %; iode: 88,2 %. Le triiodure ainsi préparé est un corps cristallin, apparaissant, sous le microscope, comme constitué par des paillettes brillantes. Il est très hygroscopique et fournit avec l'eau une solution marron virant au vert au contact de l'air. Chauffé à l'air, il émet des vapeurs violettes d'iode, puis le résidu devient incandescent et se transforme en anhydride vanadique.

Quelques décigrammes de ce composé ont été chauffés dans le vide successivement à 100°, 200°, ..., 700°, 750°, pendant 15 minutes, et, à chaque fois, après rentrée d'air sec dans l'appareil, la nacelle a été pesée. Nous avons alors observé une première dissociation à 100°, puis une seconde perte de poids maximum à 500°.

L'étude complète de l'ioduration du vanadium fera l'objet d'un travail ultérieur.

OXYGÈNE.

ROSCOE [4], en décrivant le vanadium qu'il a préparé, signala que ce corps n'est pas altéré par l'air atmosphé-

rique à la température ordinaire. Il ajouta que le métal pulvérulent brûle avec émission d'étincelles lorsqu'on le projette dans une flamme ou si on le chauffe rapidement en présence d'oxygène en excès et qu'il s'oxyde avec incandescence s'il est chauffé lentement dans un courant d'air.

MUTHMANN, WEISS et RIEDELBAUCH [35] n'ont observé aucun phénomène lumineux en portant au rouge dans l'air leur vanadium, que celui-ci soit en fragments fondus ou sous forme d'une poudre. Pour ROSCOE, le terme de la réaction est le pentoxyde V^2O^5 , mais nulle détermination quantitative n'a été effectuée par lui pour le vérifier. Par contre, les trois auteurs précédents ont admis que l'oxydation aboutit seulement à un mélange d'anhydride vanadique avec des oxydes inférieurs, car dans ces conditions, l'augmentation de poids concomittante est plus faible que celle qui correspondrait théoriquement à la formation du pentoxyde.

Nous avons déjà signalé que le vanadium n'est pas altéré sensiblement à la suite d'un séjour dans l'air sec à la température ordinaire, et que si on le projette dans une flamme, il brûle en émettant de brillantes étincelles. En chauffant dans un creuset de silice une petite quantité de notre métal, nous avons observé qu'il noircit d'abord, puis devient incandescent à plusieurs reprises en se transformant en une poudre noir-bleuté et qu'enfin, à une température voisine de celle du rouge sombre, la masse entre en fusion ; l'augmentation de poids résultant de cette réaction reste inférieure à celle qui correspondrait à l'oxydation complète du métal en pentoxyde, même si la chauffe est longtemps prolongée.

La transformation quantitative du vanadium en anhydride vanadique par chauffage à l'air n'est possible que si l'on fait intervenir quelques gouttes d'acide azotique avant que ne se produise la fusion.

Nous avons d'autre part étudié l'oxydation directe

du vanadium par l'oxygène pur. Le métal, placé dans une nacelle de porcelaine, était chauffé en présence de ce gaz parfaitement pur et sec dans l'appareil déjà utilisé dans le cas de l'hydrogène (1). La température était élevée de 100° en 100° tous les quarts d'heure, soit continuellement, soit par paliers d'une ou deux heures. On observait l'évolution de la réaction d'après les variations de la pression. Selon que l'accroissement de la température est lent ou rapide, l'absorption du gaz débute faiblement vers 200° ou 300° et devient considérable vers 400°, s'accompagnant alors de l'incandescence du métal, puis elle se poursuit à une allure qui augmente à chaque fois que la température change, jusque vers 700° ; à ce moment, elle cesse totalement. A une température constante de 500°, l'oxydation se fait lentement et ne s'arrête qu'après un temps très long.

Quoi qu'il en soit, on ne peut mettre en évidence le passage discontinu d'un oxyde au suivant : il se forme toujours un mélange de plusieurs d'entre eux. L'augmentation de poids, qui tend vers celle correspondant à la transformation totale en pentoxyde sans l'atteindre, est d'autant plus grande que l'oxydation a été plus lente et s'est faite à plus basse température ; lorsque le point de fusion de l'anhydride vanadique a été dépassé, l'absorption de l'oxygène cesse par suite d'un phénomène d'enrobage.

Nous avons cherché à compléter ces résultats par la détermination directe de la température à laquelle s'enflamme le vanadium dans l'oxygène. Nous placions 10 à 15 centigrammes du métal pulvérulent au voisinage immédiat de la soudure, protégée par un mince tube de quartz, d'un couple thermo-électrique. Le métal était déposé sur des fibres d'amiante calcinée et pouvait ainsi être traversé par un courant d'oxygène. Enfin, le tout était chauffé dans un tube de silice où circulait l'oxygène pur et sec à une vitesse de 1 litre à l'heure environ. La température étant

(1) Voir ci-dessus, p. 13 et p. 65.

élevée régulièrement de 100° en 100° par 10 minutes, nous avons constaté à chaque expérience une brusque déviation de l'aiguille du galvanomètre, accompagnée de l'incandescence du vanadium, lorsqu'elle atteignait $355^{\circ} \pm 5^{\circ}$.

SOUFRE ET HYDROGÈNE SULFURÉ.

Aucune indication n'a été donnée jusqu'ici en ce qui concerne la sulfuration directe du vanadium métallique.

Nous avons constaté que celui-ci se combine au soufre lorsqu'on le chauffe au rouge sombre en présence de la vapeur de ce métalloïde distillant dans un tube de silice où le vide a été fait préalablement.

De même, le vanadium fixe du soufre, lentement vers 400° , rapidement vers 700° , lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène sulfuré pur, en fournissant une substance pulvérulente gris-noirâtre.

AZOTE.

Les azotures de vanadium qui ont été signalés sont au nombre de trois. Ils ont respectivement pour formules :



Ils ont été en général obtenus à partir des oxydes, mais ROSCOE [4] a indiqué, le premier, que le vanadium métallique chauffé dans l'azote est converti en monoazoture NV, tandis que pour MUTHMANN, WEISS et RIEDELBAUCH [35], c'est l'azoture NV^2 qui prendrait naissance dans ces conditions.

Le vanadium a été soumis à l'action de l'azote dans l'appareil qui a déjà été utilisé pour l'étude de la fixation de l'hydrogène (1). Le métal pulvérulent était chauffé à des températures régulièrement croissantes de 100° en 100° par

(1) Voir ci-dessus, p. 13 et p. 65.

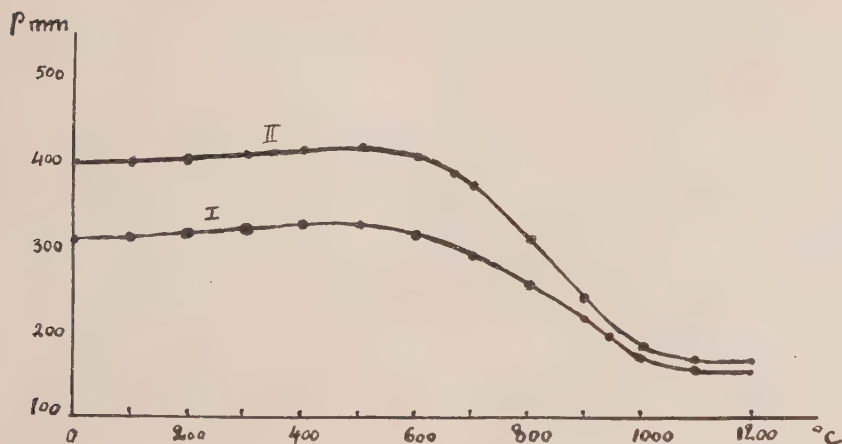
quart d'heure, jusqu'à 1200°, en présence d'un excès de ce gaz parfaitement privé d'oxygène et bien desséché.

Dans ces conditions, on observe un début d'absorption à 400°; la vitesse de celle-ci est maximum vers 800°; au-dessus de 1000°, la réaction est terminée.

Prise d'essai		Azote absorbé (0°, 760 mm.)	Augmentation de poids	
I.....	0,3048 g.	70,4 cm ³	0,0828 g.	27,1 %
II.....	0,4010 g.	81,8 cm ³	0,1045 g.	26,2 %

L'allure de la combinaison est représentée par les courbes du graphique 4.

La fixation de l'azote par le vanadium soumis à l'action



Graphique 4.

d'un courant de ce gaz, à 1400°, pendant une heure n'est pas plus abondante.

On obtient ainsi une substance gris-marron, à reflets violacés qui, sous le microscope, apparaît constituée par des particules à contours irréguliers. Sous l'action de la potasse fondue, elle donne lieu à un dégagement d'ammoniac. Elle n'est que lentement attaquable par l'acide azotique concentré et se transforme alors, par oxydation à fond, en anhydride vanadique.

Le vanadium y a été déterminé par manganimétrie ; le dosage de l'azote y a été effectué, comme dans la méthode de DUMAS, par combustion en présence d'oxygène provenant du chlorate de potassium et mesure du volume d'azote dégagé :

Prise d'essai	Vanadium	Azote (0°, 760 mm.)
0,0496 g.	0,0392 g. ; 79,1 %	
0,1830 g.		31 cm ³ ; 21,1 %

Théoriquement, l'augmentation de poids correspondant à la formation de l'azoture NV, à partir du vanadium, est 27,4 % ; la composition de ce corps est, d'autre part : Vanadium : 78,5 % ; Azote : 21,5 %. On peut donc conclure que le vanadium se combine à l'azote vers 700° ou 800°, en fournissant effectivement ce composé.

PHOSPHORE.

La bibliographie du système binaire vanadium-phosphore est très restreinte. BERZÉLIUS [3] aurait préparé un phosphure de vanadium par calcination d'un mélange de phosphate de vanadium tétravalent et de sucre. DITTE [63] et ROSENSTEIN [64] n'ont obtenu que des substances complexes en faisant réagir le phosphore rouge sur l'anhydride vanadique. En fait, aucune combinaison définie du vanadium et du phosphore n'a jamais été signalée.

Nos expériences ont été effectuées de la façon suivante : Au fond du long et large tube de silice déjà utilisé pour étudier l'action de l'iode (1), était introduite, en présence d'un courant de gaz carbonique amené à l'aide d'un tube étroit, une première nacelle contenant un bâton de phosphore blanc rapidement desséché entre deux doubles de papier filtre. Au milieu du tube de silice, était placée une seconde nacelle contenant un gramme environ de vanadium pulvérent. Le vide était établi à l'intérieur.

(1) Voir ci-dessus, p. 68.

Le phosphore pouvait être doucement chauffé au moyen d'un bec papillon ; une grille à gaz ou un four électrique permettaient de chauffer le vanadium. D'autre part, les parois de la partie du tube voisine de l'extrémité rodée étaient refroidies extérieurement par un courant d'eau.

Le vide ayant été établi, le métal était d'abord porté à une température donnée, puis on provoquait la vaporisation du phosphore pendant un certain temps ; enfin, celle-ci était arrêtée et on abandonnait le tube de silice au refroidissement.

Nous avons pu constater ainsi, qu'à 500°, le vanadium fixe une petite quantité de phosphore : à partir de 650°-700°, il se forme une combinaison entre ces deux corps simples, et on trouve alors dans la nacelle ayant contenu le métal une substance grise. Cette dernière n'est que lentement attaquée par l'acide azotique concentré.

Les produits obtenus ont été analysés. Le phosphore a été séparé du vanadium par précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammonium et transformation de celui-ci en pyrophosphate de magnésie qui a été pesé et, d'autre part, le vanadium a été déterminé par manganimétrie (1).

Nous indiquerons ci-dessous les résultats auxquels nous sommes parvenu :

Température	Durée	Phosphore %	Vanadium %
—	—	—	—
500°	15 min.	3,4	96,0
550°	30 min.		76,9
650°	30 min.		68,1
700°	30 min.	35,8	63,5
700°	90 min.	35,9	62,8
750°	45 min.	36,8	62,8
850°	30 min.	35,2	63,5
Théorie pour PV		37,8	62,2

(1) Voir ci-dessus, p. 10 et p. 40.

Ainsi, le vanadium se combine directement avec le phosphore, au rouge, en donnant une substance dont la composition tend vers celle correspondant à la formule PV.

CARBONE.

La cémentation directe du vanadium pur par le carbone semble n'avoir jamais été envisagée. Nous y avons consacré une étude sommaire, la carburation du vanadium à partir de ses oxydes ayant été précédemment l'objet de recherches approfondies (1).

Des comprimés, confectionnés au mortier d'Abbich avec un mélange de vanadium pulvérulent et de charbon de sucre en poudre, placés dans un creuset de zicone, ont été chauffés dans le vide au four Chaudron-Garvin. Le courant électrique était réglé de façon que la température, mesurée au pyromètre optique, s'élève de 100° par cinq minutes, puis elle était maintenue constante pendant quinze minutes et on cessait le chauffage.

Après refroidissement, le produit obtenu était analysé de la manière qui a été indiquée dans le premier chapitre (2). Trois essais nous ont fourni des produits gris clair friables, n'ayant subi aucun commencement de fusion, mais agglomérés d'une façon d'autant plus dense que la température a été plus élevée. Dans le tableau suivant, sont résumés les résultats analytiques correspondants et dans lesquels figure le carbone combiné obtenu par différence entre le carbone total et le carbone non combiné.

		Vanadium %	Carbone total %	Carbone non combiné %	Carbone combiné %
I	 1100°	68,5	31,5	31,2	—
II	 1325°	72,4	28,8	22,9	5,9
III	 1500°	72,8	27,8	16,2	11,6

(1) Voir ci-dessus, chapitre I.

(2) Voir ci-dessus, p. 14.

On voit donc que la combinaison du vanadium avec le carbone débute à une température relativement basse et s'effectue facilement lorsque la température atteint 1400 ou 1500°.

Nous avons complété ces résultats par une courte étude métallographique. Un globule de vanadium résultant de l'action du calcium sur l'anhydride vanadique, après avoir été enduit de noir de térébenthine, a été chauffé dans le vide durant quinze minutes en présence de charbon de sucre à 1100°, 1325°, 1450°. Entre chaque traitement, le métal était poli. A 1325°, un début de céméntation a été décelé par la présence de la périphérie de la préparation de cristaux non altérés par l'acide azotique dilué; à 1450°, ces cristaux ont pénétré jusqu'au cœur du globule mesurant 5 millimètres de diamètre environ.

CONCLUSIONS

Il résulte des recherches que nous venons d'exposer un certain nombre de faits nouveaux intéressant la chimie du vanadium et que nous pouvons résumer de la façon suivante :

1° Dans le vide, le pentoxyde de vanadium est réduit, au rouge, par le carbone avec formation de tétr oxyde de vanadium, puis de trioxyde. Ce dernier a pu être obtenu fondu, au four à arc ; les valeurs suivantes ont été trouvées pour sa densité et sa dureté :

$$D_{0^{\circ}} = 5,06 \qquad \Delta = 6$$

A partir de 1.200°, le trioxyde de vanadium lui-même est réduit en vanadium métallique, dont la carburation, en présence d'un excès de carbone, se poursuit alors au fur et à mesure de sa libération. Cette réaction aboutit, soit, entre 1800° et 2000° au four à vide Chaudron-Garvin, à des fontes peu carburées, soit, à très haute température au four à arc Moissan, à des produits dont la teneur en carbone peut atteindre 27 %. Entre autres propriétés leur appartenant, nous avons précisé que ces fontes sont toutes attaquables par le gaz chlorhydrique sec, mais à une température variable avec leur composition et d'autant plus élevée qu'elles sont plus riches en carbone.

2° L'étude analytique et l'examen métallographique des fontes de vanadium, titrant de 7 à 27 % de carbone, qui ont été ainsi préparées, montrent qu'elles renferment, soit à côté de graphite dans les produits fortement carburés,

soit à côté d'un eutectique dans les produits moins carburés, le carbure de vanadium C^3V^4 . Celui-ci est le composé binaire du vanadium et du carbone stable à haute température en présence d'un excès de ce dernier élément, et c'est là le seul carbure de vanadium dont l'existence se trouve établie avec certitude.

3° Il a été vérifié que la réduction de l'anhydride vanadique par le calcium effectuée à l'abri de l'air en présence d'une petite quantité de sodium, fournit le vanadium sous la forme de petits globules sphériques d'un titre voisin de 100. Nous avons établi que la réaction est brutale et qu'elle se manifeste à une température de 400° environ. Dans des conditions semblables avec ou sans addition de fondants, l'action du magnésium sur l'anhydride vanadique conduit à un produit amorphe renfermant de la magnésie et dont la teneur en vanadium ne dépasse pas 75 %.

4° Les modes opératoires qui permettent de préparer le plus avantageusement les tétrachlorure, trichlorure et dichlorure de vanadium ont été décrits avec précision.

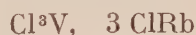
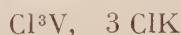
5° Le point de fusion du tétrachlorure de vanadium a été déterminé pour la première fois :

P. F. : — 28° C.

6° L'analyse thermique du système chlore-tétrachlorure de vanadium nous a permis d'établir le diagramme d'équilibre liquide-solide correspondant. Celui-ci montre que ces deux corps forment entre eux à basse température des cristaux mixtes sans que se révèle dans ces conditions l'existence d'un pentachlorure de vanadium.

7° En soumettant à l'action directe d'un mélange de chlore et de vapeurs de tétrachlorure de vanadium, à une température atteignant 800°, quelques chlorures métalliques anhydres, nous n'avons constaté aucun phénomène d'absorption avec les chlorures de sodium, lithium, calcium, strontium, baryum, magnésium, le chlorure chromique, les

chlorures d'argent et de plomb. Seuls, dans ces conditions, ceux de potassium, de rubidium et de césium augmentent de poids ; ce phénomène est réversible, la quantité de chlorure de vanadium fixée diminuant lorsque le courant de chlore ne contient pas de tétrachlorure de vanadium ou lorsque la température dépasse 400° ; la composition de la substance obtenue à 400° tend vers celle de corps pouvant être représentés par les formules :



8° Il a été établi que le dichlorure ou le trichlorure de vanadium réagissent violemment avec le calcium ou le magnésium entre 650° et 700° . La réduction est complète et fournit, à l'abri de l'air, le métal dans un état de très grande pureté, sous la forme de grains fondus irréguliers avec le calcium, ou d'une poudre avec le magnésium. Après avoir résolu les difficultés inhérentes à l'opération, nous avons pu ainsi décrire un procédé permettant de préparer aisément à l'aide du trichlorure de vanadium et du magnésium, un métal pulvérulent d'un titre supérieur à 99 %.

9° Ainsi, nos expériences viennent apporter une conclusion respectivement à l'une et à l'autre des deux grandes séries d'essais tentés pour l'obtention du vanadium pur, réduction des oxydes et réduction des chlorures. Le vanadium fondu sera préparé par l'action du calcium au rouge sur l'anhydride vanadique et le vanadium pulvérulent sera obtenu par l'action du magnésium sur le trichlorure de vanadium.

Le métal provenant du premier procédé se présente en globules sphériques gris-argent ; sa densité est $D_0 = 5,93$; il est malléable à la température ordinaire ; sa dureté est $\Delta = 5$.

Le métal résultant du second mode opératoire est une poudre amorphe gris-ardoise, de densité $D_0 = 5,89$; il

fond à une température voisine de 1750° C. en donnant un régule métallique gris-argent.

10° Quelques propriétés chimiques du vanadium ont été étudiées à l'aide du métal pulvérulent :

a) Il a été vérifié que le vanadium, après avoir été chauffé dans l'hydrogène à 1200° , absorbe au cours de son refroidissement dans ce gaz, une grande quantité de celui-ci, de l'ordre de 160 cm^3 par gramme de métal.

b) Le vanadium s'unit avec incandescence au chlore vers 350° , au brome vers 400° , à l'iode vers 500° .

En soumettant à 300° le métal à l'action d'un excès d'iode en tube scellé, puis en éliminant l'halogène non combiné par le tétrachlorure de carbone ou la benzine à l'extracteur Kumagava, nous sommes parvenu à préparer le triiodure de vanadium I^3V . C'est une substance cristalline, de couleur brune, très hygroscopique et se dissolvant dans l'eau en fournissant une liqueur marron. Par chauffage dans le vide ce composé se dissocie en libérant de l'iode dès la température de 100° .

c) Le vanadium pulvérulent s'enflamme brusquement dans un courant d'oxygène sec vers 350° ; cette combustion conduit à un mélange d'oxydes.

d) Nos expériences montrent que le vanadium s'unit à l'azote entre 700° et 800° en fournissant l'azoture marron violacé NV.

e) Le vanadium se combine directement aux vapeurs de phosphore au rouge; la limite de saturation correspond à la composition d'un phosphure PV, substance pulvérulente gris-clair difficilement attaquable par l'acide azotique concentré.

f) Enfin, le vanadium est cémenté directement par le carbone au-dessus de 1100° .

BIBLIOGRAPHIE

1. DEL RIÓ. — Ann. Ph. Gilbert : 18, p. 122, (1804). = DE HUMBOLDT. — Ann. Museum : 3, p. 402, (1804).
2. SEFSTRÖM. — Ann. Ch. Phys. : II, 46, p. 105, (1831).
3. BERZELIUS. — Ann. Ch. Phys. : II, 47, p. 337, (1831).
4. H. ROSCOE. — Phil. Trans. : 158, p. 1, (1868) ; 159, p. 679, (1869) ; 160, p. 317, (1870). — Proc. Roy. Soc. : 16, p. 220, (1868) ; 18, p. 37, (1870) ; 18, p. 316, (1870). — J. Chem. Soc. : 21, p. 322, (1869) ; 23, p. 344, (1870) ; 24, p. 23, (1871). — Chem. News : 17, p. 135, (1868) ; 20, p. 37, (1869) ; 21, p. 183, (1870). — Phil. Mag. : IV, 35, p. 307, (1868) ; IV, 39, p. 146, (1870) ; IV, 40, p. 62, (1870). — Ann. Chem. u. Pharm., Sup. : 6, p. 77, (1868) ; 7, p. 70, (1870) ; 9, p. 95, (1871).
5. H. MOISSAN. — Le four électrique, Paris, (1897). — C. R. 116, p. 1222, (1893) ; 122, p. 1297, (1893).
6. RUFF et MARTIN. — Z. angew. Ch. : 25, p. 49, (1912).
7. M. LACHARTRE. — Contribution à l'étude des vanadates d'ammonium. Thèse Univ. Pharmacie, Paris (1923). — Bul. Soc. Ch. Fr. : IV, 35, p. 321, (1924).
8. FRIEDERICH et SITTIG. — Z. anorg. Ch. : 145, p. 131, (1925).
9. SLADE et HIGSON. — J. Chem. Soc. : 115, p. 207, (1919).
10. CHAUDRON et GARVIN. — V^e et VII^e Congrès de Chimie Industrielle, Chimie et Industrie : vol. 16 et 19, (1926 et 1928).
11. P. LEBEAU et C. BEDEL. — C. R. : 179, p. 108, (1924).
12. SCHAFARICK. — Sitz. Ber., Akad. Wien : II, 47, p. 246, (1863). = PRANDTL et BLEYER. — Z. Anorg. : 67, p. 257, (1910).
13. NICOLARDOT. — Le vanadium, p. 147, Encyclopédie Léauté, Paris (1904).
14. L. GUILLET. — Revue de métallurgie : 1, p. 542, (1904).
15. ESCARD. — Les métaux spéciaux et leurs composés métallurgiques industriels : p. 549, Paris (1909).
16. P. PUTZ. — Métallurgie : 3, p. 649, (1906).

17. ARNOLD et READ. — Engineering : 93, p. 784, (1912). — Iron and steel Inst. : p. 226, (1912).
18. E. MAURER. — Stahl Eisen : 45, p. 1629, (1925). — Kruppsche Monatshefte : 6, p. 165, (1925).
19. VÖGEL et MARTIN. — Arch. Eisenhüttenwesen : 4, p. 487, (1931).
20. GROESBECK. — Proc. Am. Soc. Testing materials : 26, I, p. 569, (1926).
21. HOUGARDY. — Arch. Eisenhüttenwesen : 4, p. 497, (1931).
22. RUFF et GOECKE. — Z. angew. Ch. : 24, p. 1461, (1911). = RUFF. — Z. Elektr. : 30, p. 359, (1924).
23. FRIEDERICH et SITTIG. — Z. anorg. Ch. : 144, p. 169, (1925).
24. BECKER et EBERT. — Z. für Phys. : 31, p. 268, (1925).
25. MEISSNER et FRANZ. — Z. für Phys. : 65, p. 30, (1930). — Naturwissenschaften : 18, p. 418, (1930).
26. OSAWA et OYA. — Sc. rep. Tokohu Imp. Univ. : 19, p. 95, (1930).
27. GUNNAR HAGG. — Z. Physik. Ch. : B., 6, p. 221, (1929).
28. GUNNAR HAGG. — Z. Physik. Ch. : B., 12, p. 33, (1931).
29. STACKELBERG. — Z. Elektr. : 37, p. 542, (1931).
30. HOYT. — Tr. Am. Inst. Min. Met. Eng. : 89, p. 9, (1930).
31. OLDHAM et FISHEL. — J. Am. Ch. Soc. : 54, p. 3610, (1932).
32. MOERS. — Z. anorg. Ch. : 198, p. 252, (1931). = MOTT. — Tr. Amer. Electroch. Soc. : 34, p. 255, (1919).
33. MARDEN et RICH. — Ind. eng. Ch. : 19, p. 787, (1927).
34. WEISS et AICHEL. — Liebig's Ann. : 337, p. 380, (1904).
35. MUTHMANN, WEISS et RIEDELBAUCH. — Liebig's Ann. : 355, p. 58, (1907).
36. MARDEN et RICH. — Ind. eng. Ch. : 19, p. 787, (1927).
37. SAKLATWALA. — Tr. Amer. Electroch. Soc. : 66, p. 161, (1934).
38. VOGEL et MARTIN. — Arch. Eisenhüttenwesen : 4, p. 487, (1931).
39. KUNZEL et WEDEKIND. — Met. Chem. Eng. : 12, p. 260, (1914). = PRANDTL et BLEYER. — Ber. : 43, p. 2.602, (1910). — Z. anorg. Ch. : 64, p. 217, (1909). = RUFF et MARTIN. — Z. anorg. Ch. : 80, p. 59, (1913). = CACHEMAILLE. — Brit. Pat., 238.347 et 238.663, (1924).
40. MARDEN et RENTSCHLER. — Ind. eng. Ch. : 19, p. 98, (1927).
41. RUFF et LICKFETT. — Ber. : 44, p. 506, (1911).

42. MATIGNON et BOURION. — C. R. : 138, p. 631, (1904). — Ann. Ch. Ph. : VIII, 20 et 21, p. 547 et 549, (1910).
 43. CAMBOULIVES. — Thèse Univ. Pharmacie, Paris, (1910). — C. R. : 150, pp. 175 et 221, (1910). = BODFORSS, KARLSSON et SJODIN. — Z. anorg. Ch. : 221, p. 382, (1935).
 44. MERTES. — J. Am. Ch. Soc. : 35, p. 671, (1913). = MEYER et BACKA. — Helv. Ch. Acta : 135, p. 183, (1924).
 45. MOISSAN et HOLT. — Ann. Ch. Ph. : VII, 27, p. 277, (1902).
 46. BILTZ et KEUNECKE. — Z. anorg. Ch. : 147, p. 171, (1925).
 47. KLEMM et HOSCHEK. — Z. anorg. Ch. : 226, p. 365, (1936).
 48. BROWN et GRIFFITS. — Iowa State Coll. J. Sci. : 9, p. 89, (1934).
 49. LOCKE et EDWARDS. — Am. Chem. J. : 20, p. 594, (1898).
 50. STALHER. — Ber. : 37, p. 4.411, (1904).
 51. MEYER et BACKA. — Z. anorg. Ch. : 135, p. 177, (1924).
 52. DORING et GEILER. — Z. anorg. Ch. : 221, p. 56, (1934).
 53. HUBER, KIRSCHFELD et SIEVERTS. — Ber. : 59, B, p. 2891, (1926) = SIEVERTS et GOTTA. — Z. anorg. Ch. : 172, p. 20 (1928). = KIRSCHFELD et SIEVERTS. — Z. Elektr. : 36, p. 123 (1930).
 54. RYDBERG. — Z. Physik. Ch. : 33, p. 353, (1900).
 55. SETTERBERG. — Oefvers Vet. Akad. Förh. : 38, p. 10, (1882).
 56. PRANDTL et MANZ. — Z. anorg. Ch. : 79, p. 221 (1912).
 57. HUNTER et JONES. — Tr. Amer. Electroch. Soc. : 43, p. 23, (1923).
 58. ANDERSON. — J. Am. Chem. Soc. : 58, p. 564, (1936).
 59. A. DAMIENS. — Bul. Soc. Ch. Fr. : IV, 25, p. 455, (1924).
 60. BORELIUS. — Met. Wirtschaft : 8, p. 105, (1929).
 61. EPHRAIM et AMMANN. — Helv. Ch. Acta : 16, p. 1273, (1933).
 62. BERZELIUS. — Traité de chimie minérale, végétale et animale : IV, p. 392, Paris (1847).
 63. DITTE. — G. R. : 101, p. 1.487, (1885).
 64. ROSENSTEIN. — J. Am. Chem. Soc. : 42, p. 883, (1920).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I. — <i>Réduction des oxydes de vanadium</i>	8
A. Action du carbone sur les oxydes de vanadium	9
a) Réduction des oxydes de vanadium par le carbone	11
b) Carbure de vanadium	22
B. Action du calcium et du magnésium sur les oxydes de vanadium	31
a) Réduction par le calcium	33
b) Réduction par le magnésium	36
CHAPITRE II. — <i>Réduction des chlorures de vanadium</i>	38
A. Préparation et propriétés des chlorures de vanadium purs	
a) Tétrachlorure de vanadium	39
Système chlore-tétrachlorure	40
Action sur quelques chlorures anhydres	44
b) Trichlorure et dichlorure de vanadium	49
B. Action du calcium et du magnésium sur les chlorures de vanadium	52
a) Réduction par le magnésium	54
b) Réduction par le calcium	59
CHAPITRE III. — <i>Contribution à l'étude des propriétés du vanadium</i>	60
Densité	62
Action de quelques corps simples	64
Hydrogène	64
Chlore, Brome	67
Iode	68
Oxygène	71
Soufre et hydrogène sulfuré	74
Azote	74
Phosphore	76
Carbone	78
CONCLUSIONS	80
BIBLIOGRAPHIE	84

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Lien entre la conductibilité électrique et
la conductibilité thermique des métaux
et alliages.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mai 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

